JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 78.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des achtundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(1. Juni 1908.)

Seite

Julius Tröger und Bernhard Lindner: Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile 1

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

81. Paul Jannasch und W. Jilke: Über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus den Phosphaten in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome bezw. nur im Tetrachlorkohlenstoffstrome . 21

82. P. Jannasch: Über die Trennung von Chlor, Brom und Jod nur durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung 28

M. J. Stritar und R. Fanto: Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System 35

J. Kondakow: Phellandren aus dem Wasserfenchelöl . . . 42

Hans von Liebig: Über die Vereinigung von Benzilsäure mit Aminen. (Vorläufige Mitteilung) 47

Zweites Heft.

(4. Juli 1908.)

Oskar Schlenk: Über die Reduktion von Phenylhydrazonen in alkalischer Lösung 49

J. M. Lovén: Die optisch aktiven Thiomilchsäuren und Thiodilactylsäuren 63

Seite

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.

Johannes Scheiber: Über das N-α-Naphtylhydroxylamin. (Zweite Abhandlung) 74

Johannes Scheiber und Paul Brandt: Zur Kenntnis der N-α-Naphtylaldoxime 80

Johannes Scheiber und Paul Brandt: Über einige Derivate des 1,2-Amidonaphtols 92

Hans von Liebig: Neue Synthese von Anthracenabkömmlingen 95

Drittes und viertes Heft.

(1. August 1908.)

J. Zeltner: Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromoester der Fettsäuren. Neue Synthese von Ketonsäureestern 97

Julius Tröger und Adolf Prochnow: Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile . . . 123

Br. Tacke und H. Süchting: Erwiderung auf die Abhandlung: Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting, kritisch beleuchtet von A. J. Schermbeek 139

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

83. Hartwig Franzen und W. Deibel: Über das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin 143

84. Hartwig Franzen und Th. Eichler: Versuche über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe 157

Conrad Laar: Die formalen Arten der Strukturisomerie . 165

Fünftes und sechstes Heft.

(2. September 1908.)

Richard Kempf: Praktische Studien über Vakuum-Sublimation 201

Iwan Ostromisslensky: Über die Nitrierungsprodukte des o-Chlornitrobenzols 260

Seite

Iwan Ostromisslensky: Über die Struktur des Benzols.
I. Mitteilung 263
II. Mitteilung 272
III. Mitteilung 275
O. Hähnel: Beitrag zur Frage der Kaolinbildung 280
A. J. van Schermbeek: Nochmals über Humussäuren . . 285

Siebentes und achtes Heft.

(8. Oktober 1908.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

85. E. Ebler und E. Schott: Zur Kenntnis des Hydroxylamins. I. 289
Hugo Ditz: Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose 343
R. Kremann, Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. J. Stritar und R. Fanto: „Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System“ 364
A. Lottermoser: Eine Beobachtung über die Bildung kolloiden Phosphors 367

Neuntes Heft.

(27. Oktober 1908.)

J. Tröger und O. Müller: Über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Diazobenzolsulfat entstehende Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure und ihre Kondensation mit Aldehyden und Ketonen 369
Eug. Grandmougin und Hans Freimann: Zur Kenntnis der Azoderivate des Phenols und der Phenolcarbonsäuren 384
M. J. Stritar und R. Fanto: Zu R. Kremanns „Bemerkungen“ 408

Zehntes und elftes Heft.

(28. November 1908.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.

A. Gutbier: Über das Atomgewicht des Wismuts. III. Mitteilung: Die Analyse des Wismutbromids. Von A. Gutbier und H. Mehler 409

Seite

IV. Mitteilung: Die Synthese des Wismutsulfats. Von A. Gutbier und R. L. Janssen. (Hierzu eine Tafel) 421

J. Tröger und G. Puttkammer: Über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf m-Diazotoluolsulfat entstehende 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure und ihre Kondensation mit Aldehyden und Ketonen 437

J. Tröger und G. Puttkammer: Über Säureadditionsprodukte von 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazonen (m-Toluolazo-m-toluolhydrazonen) 450

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXVIII. R. von Walther und A. Grossmann: Beitrag zur Kenntnis der Amidine 478

Zwölftes Heft.

(16. Dezember 1908.)

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXIX. E. v. Meyer: Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile 497

Hans von Liebig: Zur Kenntnis des Resorcinbenzeins. (Vorläufige Mitteilung aus der chemischen Arbeitsstätte der Universität Gießen) 534

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

86. R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen . 544

Autorenregister 547

Sachregister 551

Formelregister 556

Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile;

von

Julius Tröger und **Bernhard Lindner.**

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

I. Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf arylsulfonierte Äthenylamidoxime und Thioacetamide.

Nach J. Tröger und W. Hille[1]) erhält man arylsulfonierte Acetonitrile von der allgemeinen Formel $R.SO_2CH_2CN$, wenn man fein zerriebene, mit wenig Alkohol durchfeuchtete sulfinsaure Salze mit der berechneten Menge Monochloracetonitril, $CH_2(Cl)CN$, im Rohr einige Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Diese Nitrile sind vorzüglich kristallisierende, in Wasser schwer, in Natronlauge leicht lösliche Verbindungen, die gegen verseifende Agentien einen großen Widerstand besitzen und aus Lösungen in Ätzalkalien sich noch nach längerem Kochen durch starke, sowie schwache Säuren unverändert und meist kristallinisch wieder ausfällen lassen. Die Alkalilöslichkeit obiger Nitrile findet ihre Erklärung darin, daß in diesen arylsulfonierten Acetonitrilen Verbindungen vorliegen, die sich Alkalien gegenüber analog wie Acetessigester, Cyanessigester oder Benzylcyanid verhalten, d. h. in denen die H-Atome der CH_2-Gruppe durch die benachbarte CN- bezw. Arylsulfongruppe, RSO_2, leicht beweglich und durch Alkalimetalle austauschbar geworden sind. Es

[1]) Dies. Journ [2] 71, 225.

gelingt daher leicht, diese H-Atome der CH_2-Gruppe durch Alkalimetalle zu ersetzen und durch Umsetzung solcher Alkaliverbindungen mit Halogenalkylen zu Homologen der arylsulfonierten Acetonitrile zu gelangen:

$RSO_2.CH_2.CN$	$RCO_2.CH_2.CN$	$RCO_2.CH_2.COCH_3$	$C_6H_5CH_2CN$
*	*	*	*
Arylsulfon-acetonitril	Cyanessigester	Acetessigester	Benzylcyanid.

Ein Blick auf vorstehende Formeln, in denen die leicht beweglichen H-Atome durch ein Sternchen gekennzeichnet sind, lehrt, daß die Gruppe RSO_2 eine ganz analoge Wirkung besitzen muß, wie RCO_2 oder besser wie RCO, und es liegt hier ein weiteres Beispiel zwischen der Analogie von C- und S-Verbindungen[1]) vor, wenn man sich das Säureradikal durch die Sulfongruppe, d. h. das Radikal der Sulfonsäure ersetzt denkt. Es würden also eigentlich diese arylsulfonierten Acetonitrile den Acylacetonitrilen, $RCO.CH_2CN$, analog gebaut sein. Ein Vergleich mit dem Benzylcyanid andererseits lehrt, daß dem Radikal RSO_2 eine ähnliche Wirkung wie dem Phenylradikal zukommt, denn wie aus den in Gemeinschaft mit Prochnow ausgeführten Versuchen, über die in einer weiteren Arbeit berichtet werden soll, hervorgeht, verhalten sich die arylsulfonierten Acetonitrile NOOH und auch aromatischen Aldehyden gegenüber ganz analog dem Benzylcyanid, in welchem wir ebenfalls zwei leicht bewegliche H-Atome annehmen müssen. Zwischen Acetessigester und Cyanessigester einerseits und den arylsulfonierten Acetonitrilen andererseits macht sich allerdings insofern ein gewisser Unterschied bemerkbar, als bei den Nitrilen eine schrittweise Einführung von Alkoholradikalen an Stelle der H-Atome der CH_2-Gruppe Schwierigkeiten bereitet, während man beim Acet- und Cyanessigester Monoalkylderivate leicht darstellen kann. Wenn nun auch die Einführung eines Alkoholradikales in die arylsulfonierten Acetonitrile praktisch schwierig sich durchführen läßt, so haben doch die Versuche von J. Tröger und

[1]) Sulfonsäuren lassen sich als Analoga der Carbonsäuren auffassen, wenn man dem Rest RSO_2 eine ähnliche Rolle erteilt wie dem Rest RCO. Dann entsprechen Sulfonchloride den Säurechloriden, Sulfonamide den Säureamiden, Sulfinsäuren den Aldehyden, Sulfone den Ketonen usw.

P. Vasterling[1]) gezeigt, daß die Einführung zweier Alkoholradikale keinerlei Schwierigkeit bietet, und daß solche dialkylierte arylsulfonierte Acetonitrile, $RSO_2:C(R_1)_2CN$, noch schwieriger, als ihre nicht alkylierten Ausgangsmaterialien zu verseifen sind, und daß bei ihnen durch den Eintritt von Alkylen die Additionsfähigkeit für H_2S und NH_2OH, d. h. die Bildung von Thioamiden bezw. Amidoximen erschwert wird. Wie J. Tröger und W. Hille[2]) gezeigt haben, vermögen arylsulfonierte Acetonitrile bei Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium unter Aufnahme von H_2S leicht in arylsulfonierte Thioacetamide überzugehen. Diese letztgenannten Verbindungen werden ebenso wie die Arylsulfonacetonitrile von Alkalilaugen gelöst und aus solchen Lösungen durch schwächere (CO_2) oder stärkere (HCl)Säuren wieder gefällt. In diesen Thioacetamiden sind es aber nicht mehr die H-Atome der CH_2-Gruppe, die durch Alkali ersetzt werden und die Alkalilöslichkeit bedingen, sondern man muß vielmehr annehmen, daß solche Thioacetamide, Alkalien gegenüber, in ihrer Pseudoform:

$$RSO_2.CH_2.C\begin{cases}SH\\NH\end{cases},$$

auftreten, und daß es nunmehr der Wasserstoff der SH-Gruppe ist, der durch Alkalimetall austauschbar ist. Diese Annahme ist zunächst dadurch wahrscheinlich gemacht, daß arylsulfonierte Acetamide, $RSO_2CH_2.CONH_2$, in Alkali nicht löslich sind, bewiesen aber durch den Umstand, daß die Alkalisalze der Thioamide mit Benzylchlorid unter Spaltung der wahrscheinlich zunächst entstehenden Benzyläther und Bildung von Benzylsulfid, $(C_6H_5CH_2)_2S$, reagieren. Durch die Bindung des Schwefels an das Benzylradikal unter Bildung von Benzylsulfid ergibt sich aber, daß ein H-Atom der SH-Gruppe reagiert haben muß, das vor der Einwirkung des Benzylchlorides durch Na ersetzt war, wie durch die Bildung von Natriumsalzen solcher Thioacetamide bewiesen wird. Von J. Tröger und F. Volkmer[3]) sind nun ferner durch Einwirkung von Hydroxylamin auf arylsulfonierte Acetonitrile arylsulfonierte Äthenylamidoxime dargestellt worden. Diese gut kristallisierenden,

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 323. [2]) Das. [2] 71, 231.
[3]) Das. [2] 71, 236.

der allgemeinen Formel

$$RSO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NOH\end{cases}$$

entsprechenden Amidoxime sind mehr oder weniger leicht in wäßrigen Ätzalkalilösungen in der Kälte bezw. gelinder Wärme löslich, desgleichen aber auch in Mineralsäuren, indem im ersten Falle die schwach saure NOH-Gruppe, im zweiten Falle die basische Amidogruppe die Salzbildung bedingt. Daß bei diesen Amidoximen der H im NOH durch Alkali ersetzbar wird, ist zwar bisher noch nicht streng experimentell bewiesen, wird aber sehr wahrscheinlich gemacht durch frühere Beobachtungen, z. B. durch den Umstand, daß die in der CH_2-Gruppe der arylsulfonierten Acetonitrile alkylierten Homologen kein Hydroxylamin mehr unter Bildung von Amidoximen aufnehmen, d. h. also ihre Additionsfähigkeit an der Nitrilgruppe verlieren. Von obigen Amidoximen lassen sich nun Methyl- und Benzyläther darstellen, und zwar Äther, die nur ein, aber nicht zwei Alkoholradikale, wie die alkylierten Acetonitrile enthalten. Da nun an alkylierte Acetonitrile sich NH_2OH nicht mehr anlagern läßt, so ist es unwahrscheinlich, daß der H der CH_2-Gruppe durch Na oder Alkoholradikale ersetzbar ist, und daß es mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit der H der NOH-Gruppe ist, der durch Na ersetzt wird und damit die Alkalilöslicheit bedingt. Letztere ist aber nicht mehr so auffallend wie bei den entsprechenden Nitrilen, die von kalter NaOH leicht gelöst werden, und dies findet auch darin eine Erklärung, daß der schwach saure Charakter der zur Salzbildung fähigen Oximgruppe, NOH, durch die benachbarte, am gleichen Kohlenstoffatom sitzende NH_2-Gruppe noch mehr abgeschwächt wird.

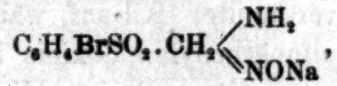
Die vorliegende Arbeit sollte nun entscheiden, inwieweit obige arylsulfonierten Äthenylamidoxime,

$$RSO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NOH\end{cases},$$

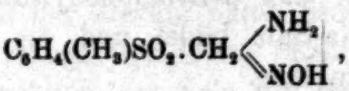
sowie die arylsulfonierten Thioacetamide,

$$RSO_2.CH_2.C\begin{cases}SH\\NH\end{cases},$$

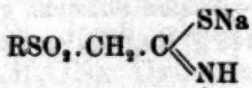
zur Salz- und Ätherbildung fähig sind. Die nachstehend verzeichneten Versuche lehren, daß bei genannten Amidoximen die Salzbildung, d. h. Ersatz von H durch Na nur dann eintritt, wenn der basische Charakter der Amidogruppe des Amidoxims durch den Eintritt eines elektronegativen Substituenten in den Benzolkern der Arylsulfongruppe abgeschwächt wird. Ist dies nicht der Fall, tritt wohl Salzbildung ein, führt aber nicht zu einem einheitlichen Na-Salz, sondern infolge von hydrolytischer Spaltung zu einem Gemisch von solchem und freiem Amidoxim. Man kann also z. B. ein Na-Salz vom p-Brombenzolsulfonäthenylamidoxim,



nicht aber ein solches vom p-Toluolsulfonäthenylamidoxim,

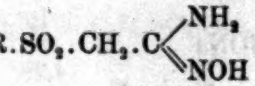


analysenrein gewinnen. In den genannten Amidoximen tritt aber nicht bloß der saure, sondern auch der basische Charakter zu Tage, was durch die Löslichkeit in Mineralsäuren und Bildung von Acetylderivaten bewiesen wird. Während nun die Darstellung von Natriumsalzen bei den erwähnten Amidoximen nur in vereinzelten Fällen gelang, ließ sich bei allen, in dieser Hinsicht geprüften Amidoximen der H der NOH-Gruppe durch Alkoholradikale (Methyl, Benzyl) ersetzen. Die arylsulfonierten Thioacetamide hingegen zeigen ein umgekehrtes Verhalten. Bei diesen gelingt es leicht, Na-Salze von der Formel



zu bereiten, während beim Ersatz des eigetretenen Na durch Alkoholradikale eine Spaltung unter Bildung von Alkylsulfid erfolgt, d. h. das Radikal, welches eingeführt werden soll, entzieht dem Thioacetamid den Schwefel.

Arylsulfonierte Äthenylamidoxime. Bei diesen der allgemeinen Formel



entsprechenden Verbindungen überwiegt der basische Charakter der NH_2-Gruppe den schwach sauren Charakter der NOH-Gruppe. Sie lösen sich wohl noch in wäßrigem Ätzalkali auf, vermögen aber nur dann einheitliche Salze zu bilden, wenn sie im Benzolkern der Arylsulfongruppe ein stark elektronegatives Radikal enthalten. In Salzsäure sind sie ferner unter Bildung von Amidoximchlorhydraten löslich. Allerdings scheint hier der Eintritt eines stark elektronegativen Substituenten, z. B. eines Br-Atomes in den Benzolkern der Arylsulfongruppe die Löslichkeit des Amidoxims in Salzsäure etwas zu erschweren. Phenylsulfonäthenylamidoxim löst sich beispielsweise bereits in der Kälte glatt in verdünnter HCl auf, während zum Auflösen des p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxims in verdünnter Salzsäure gelindes Erwärmen notwendig ist. Hiermit steht die obenerwähnte Tatsache, daß p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim ein einheitliches Na-Salz bildet und die p-Tolylverbindung nicht, in vollem Einklang.

Versuch zur Darstellung einer Natriumverbindung des p-Tolylsulfonäthenylamidoxims. Zu diesem Zwecke wurde zu der Lösung des Amidoxims in absolutem Alkohol die für 1 Na berechnete Menge C_2H_5ONa gegeben und die Flüssigkeit dann mit Äther versetzt. Hierbei schied sich ein gelblichweißes, in Äther unlösliches Produkt ab, in dem, wie nachstehende Analysen beweisen, ein Gemisch der gewünschten Natriumverbindung mit wechselnden Mengen von freiem Amidoxim vorlag. Nachstehend die Analysen von zwei Produkten verschiedener Darstellung.

I. Analyse des Produktes erster Darstellung. 0,1003 g der im Exsikkator über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben beim Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 0,0148 g Na_2SO_4, entsprechend 0,004794 g Na = 4,78 % Na.

II. Analyse. 0,1076 g Substanz gaben 0,0156 g Na_2SO_4, entsprechend 0,005054 g Na = 4,69 % Na.

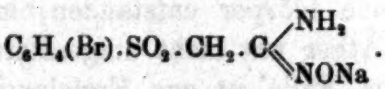
III. Analyse (Produkt zweiter Darstellung). 0,1427 g Substanz gaben 0,0343 g Na_2SO_4, entsprechend 0,01111 g Na = 7,78 % Na.

IV. Analyse. 0,1329 g Substanz gaben 0,0307 g Na_2SO_4, entsprechend 0,009945 g Na = 7,48 % Na.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:			
$C_7H_7.SO_2.CH_2.C\langle^{NH_2}_{NONa}$:	I.	II.	III.	IV.
Na = 9,2	4,78	4,69	7,78	7,48 %.

Die Reingewinnung einer Natriumverbindung gelang somit nicht, da vermutlich infolge hydrolytischer Spaltung ein Teil der Natriumverbindung in das ursprüngliche Amidoxim zurückverwandelt wird.

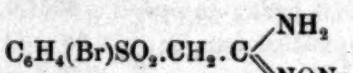
Natriumverbindung des p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxims,



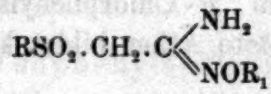
Wie oben schon betont, gelingt infolge des in der Phenylgruppe enthaltenen Bromatomes die Darstellung dieser Verbindung. Das vorgenannte Amidoxim besitzt schwach sauren und schwach basischen Charakter, es löst sich beim gelinden Erwärmen in verdünnter Salzsäure und auch in verdünnter Natronlauge. Aus der absolut alkoholischen Lösung, die mit der berechneten Menge C_2H_5ONa versetzt war, fällt Äther ein gelblichrotes voluminöses Salz von obiger Formel.

I. 0,1598 g der im Exsikkator getrockneten Substanz gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0376 g Na_2SO_4, entsprechend 0,012180 g Na = 7,62 % Na.

II. 0,1284 g Subst. gaben 0,0299 g Na_2SO_4, entsprechend 0,009686 g Na = 7,54 % Na.

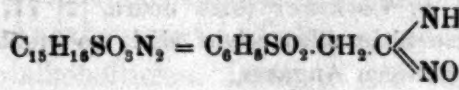
Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
 :	I.	II.
Na = 7,30	7.62	7,54 %.

Wenn nun auch zuweilen die Bereitung solcher Natriumverbindungen fehlschlägt, so gelingt es doch in allen Fällen, aus den Amidoximen durch gleichzeitige Einwirkung von Halogenalkyl und C_2H_5ONa Oximäther von der allgemeinen Formel



zu bereiten.

Benzyläther vom Phenylsulfonäthenylamidoxim,



Zur Darstellung dieses Äthers löst man das Phenylsulfonäthenylamidoxim[1]) (Schmelzp. 158°) in absolutem Alkohol, gibt die berechnete Menge Benzylchlorid und C_2H_5ONa (durch Auflösen von Na in Alkohol bereitet) zu und erhitzt bei Wasserbadtemperatur einige Stunden lang am Rückflußkühler. (Es mag hier gleich bemerkt sein, daß bei Darstellung solcher Äther zuweilen sehr gut kristallisierende, aber nicht ganz einheitlich schmelzende Körper entstanden, in denen Gemische der gewünschten Äther mit nicht umgesetztem Amidoxim vorlagen. In solchem Falle ist zur Erzielung einheitlicher Reaktionsprodukte entweder eine längere Erhitzungsdauer oder Anwendung von $1^1/_2$ Mol. Halogenalkyl und C_2H_5ONa nötig). Läßt man unter den oben geschilderten Bedingungen die Komponenten auf einander einwirken, so erhält man im vorliegenden Falle eine alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes, aus der durch vorsichtigen Wasserzusatz der Amidoximäther zur Abscheidung gebracht wird, der schließlich aus Alkohol in weißen, bei 114° schmelzenden Blättchen erhalten wird.

0,1640 g Substanz gaben 0,3558 g CO_2, entsprechend 0,09704 g C = 59,17 % C und 0,0736 g H_2O, entsprechend 0,008178 g H = 4,98 % H.

Berechnet auf die Formel $C_6H_5SO_2.CH_2.C(NH_2)=NO(C_6H_5CH_2)$:	Gefunden:
C = 59,21	59,17 %
H = 5,26	4,98 „

Benzyläther vom p-Chlorphenylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{15}H_{15}ClSO_3N_2 = C_6H_4(Cl)SO_2.CH_2.C(NH_2)=NO(C_7H_7).$$

Dieser aus dem p-Chlorphenylsulfonäthenylamidoxim (Schmelzp. 202°) bereitete Äther bildet kleine weiße, bei 114° schmelzende Nadeln.

---

[1]) Dieses, sowie alle folgenden Amidoxime sind nach den Angaben von J. Tröger und F. Volkmer (dies. Journ. [2] 71, 236) bereitet. Da die Schmelzpunkte nicht allzu scharf sind, so ergaben sich häufig Differenzen mit den früheren Angaben.

I. 0,1574 g Substanz gaben 0,3092 g CO_2, entsprechend 0,084327 g C = 53,57 % C und 0,0610 g H_2O, entsprechend 0,006778 g H = 4,31 % H.

II. 0,1998 g Substanz gaben 0,08412 g AgCl, entsprechend 0,020810 g Cl = 10,42 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{15}ClSO_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 53,18	53,57	— %
H = 4,43	4,31	— „
Cl = 10,49	—	10,42 „.

Benzyläther vom p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{15}H_{15}BrSO_3N_2 = C_6H_4(Br)SO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NO(C_7H_7)\end{cases}.$$

Das zur Darstellung dieses Äthers verwandte p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim erhielten wir als eine bei 202° schmelzende Verbindung, während in der früheren Mitteilung von Tröger und Volkmer sich der Schmelzpunkt 194° angegeben findet. Bei Darstellung des Benzyläthers sind die oben schon erwähnten Vorsichtsmaßregeln einzuhalten, da man sonst zu einem nicht einheitlichen Produkt gelangt. Der Benzyläther bildet kleine weiße Nadeln vom Schmelzp. 132° bis 133°.

I. 0,1534 g Substanz gaben 0,2640 g CO_2, entsprechend 0,072082 g C = 46,99 % C und 0,0502 g H_2O, entsprechend 0,0055789 g H = 3,64 % H.

II. 0,1088 g Substanz gaben 0,0530 g AgBr, entsprechend 0,022533 g Br = 20,73 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{15}BrSO_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 46,99	46,99	— %
H = 3,92	3,64	— „
Br = 20,89	—	20,73 „.

Benzyläther vom p-Jodphenylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{15}H_{15}JSO_3N_2 = C_6H_4(J)SO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NO(C_7H_7)\end{cases}.$$

Das hierzu benutzte Amidoxim schmilzt bei 176°, entsprechend den Angaben von J. Tröger und Volkmer. Der Äther aus der alkoholischen Lösung, mit Wasser ausgefällt

und aus Alkohol kristallisiert, bildet kleine weiße zarte, bei 165° schmelzende Nadeln.

0,0973 g Substanz gaben 0,0530 g AgJ, entsprechend 0,028643 g J = 29,44 % J.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{15}JSO_3N_2$:	Gefunden:
J = 29,53	29,44 %.

Benzyläther vom p-Tolylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{16}H_{18}SO_3N_2 = C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NO(C_7H_7)\end{cases}.$$

Das von uns dargestellte p-Tolylsulfonäthenylamidoxim schmolz unter Zersetzung bei etwa 198° (Tröger und Volkmer fanden den Schmelzpunkt zwischen 190° und 192°). Der aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällte und aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle gereinigte Benzyläther bildet lange weiße Prismen vom Schmelzp. 93°.

I. 0,1029 g Substanz gaben 0,2284 g CO_2, entsprechend 0,06229 g C = 60,53 % C und 0,0506 g H_2O, entsprechend 0,005622 g H = 5,46 % H.

II. 0,1304 g Subst. gaben 0,0960 g $BaSO_4$, entsprechend 0,013185 g S = 10,11 % S.

III. 0,1021 g Substanz gaben bei 20° und 762 mm 7,9 ccm N = 8,87 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{18}SO_3N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C = 60,38	60,53	—	—	%
H = 5,66	5,46	—	—	„
S = 10,06	—	10,11	—	„
N = 8,81	—	—	8,87	„.

Methyläther vom α-Naphtylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{13}H_{14}SO_3N_2 = C_{10}H_7SO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NOCH_3\end{cases}.$$

Das als Ausgangsmaterial benutzte α-Naphtylsulfonäthenylamidoxim[1]) zeigte den Zersetzungspunkt 206°. In absolut alkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Natriumäthylat umgesetzt, lieferte die eingedampfte Reaktionsflüssigkeit einen

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 243.

braunen, schmierigen, beim Stehen erhärtenden Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle kleine weiße, kompakte Kristalle vom Schmelzp. 137° in geringer Ausbeute lieferte.

0,1356 g Substanz gaben 0,1122 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01531 g S = 11,34 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{14}SO_3N_2$:	Gefunden:
S = 11,51	11,34 %.

Benzyläther vom α-Naphtylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{19}H_{18}SO_3N_2 = C_{10}H_7SO_2.CH_2.C\begin{cases} NH_2 \\ NOC_7H_7 \end{cases}.$$

Der analog dem Methyläther bereitete Benzyläther scheidet sich aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit auf vorsichtigen Wasserzusatz in kleinen weißen, glänzenden Blättchen ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 162° schmelzen.

I. 0,1433 g Substanz gaben 0,3368 g CO_2, entsprechend 0,091855 g C = 64,1 % C und 0,0591 g H_2O, entsprechend 0,006567 g H = 4,58 % H.

II. 0,1522 g Substanz gaben bei 14° und 762 mm 9,8 ccm N, entsprechend 7,61 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{18}SO_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 64,41	64,1	— %
H = 5,08	4,58	— „
N = 7,91	—	7,61 „.

Methyläther vom β-Naphtylsulfonäthenylamidoxim, $C_{13}H_{14}SO_3N_2$.

Das bei 177° unter Zersetzung schmelzende β-Naphtylsulfonäthenylamidoxim[1]) gab mit Jodmethyl und Natriumäthylat eine Reaktionsflüssigkeit, die beim Abdampfen einen schmierigen Rückstand hinterließ, der beim Verreiben mit Wasser erhärtete und aus Alkohol kristallisiert, ein sandiges gelbliches, bei 159° unter Zersetzung schmelzendes Pulver lieferte. Ausbeute war auch hier gering.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 243.

I. 0,1095 g Subst. gaben 0,0887 g $BaSO_4$, entsprechend 0,012182 g S = 11,13 % S.

II. 0,0527 g Substanz gaben bei 16° und 745 mm 4,7 ccm N, entsprechend 10,19 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{14}SO_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
S = 11,51	11,13	— %
H = 10,07	—	10,19 „.

Benzyläther vom β-Naphtylsulfonäthenylamidoxim, $C_{19}H_{18}SO_3N_2$.

Der analog dem Methyläther bereitete Benzyläther scheidet sich auf vorsichtigen Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung ab und wird, aus Alkohol umkristallisiert, in feinen, weißen, glänzenden, bei 129° schmelzenden Blättchen erhalten.

I. 0,0975 g Substanz gaben 0,2294 g CO_2, entsprechend 0,062564 g C = 64,17 % C und 0,0409 g H_2O, entsprechend 0,004544 g H = 4,66 % H.

II. 0,1183 g Substanz gaben bei 19° und 753 mm 7,9 ccm N, entsprechend 8,05 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{18}SO_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 64,41	64,17	— %
H = 5,08	4,66	— „
N = 7,91	—	8,05 „.

Benzyläther vom o-Anisolsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{16}H_{16}SO_4N_2 = C_6H_4(OCH_3)SO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\ NOC_7H_7\end{cases}.$$

Der Schmelzpunkt des als Ausgangsmaterial dienenden o-Anisolsulfonäthenylamidoxims wurde bei 160° gefunden, während Tröger und Volkmer[1]), wahrscheinlich infolge eines Irrtums, für diese Verbindung den Schmelzp. 105° angeben. Bei Darstellung des Benzyläthers von genanntem Amidoxim schied Wasser denselben aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit in halböligem Zustande aus. Derselbe erhärtete aber beim längeren Stehen und bildete, aus Alkohol kristallisiert, kleine weiße, glänzende nadelförmige Kristalle vom Schmelzp. 94°.

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 247.

I. 0,1000 g Substanz gaben 0,2122 g CO_2, entsprechend 0,05787 g C = 57,87 % C und 0,0502 g H_2O, entsprechend 0,00557 g H = 5,57 % H.

II. 0,1000 g Substanz gaben bei 19° und 763 mm 7 ccm N, entsprechend 8,07 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{18}SO_4N_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 57,49	57,87	— %
H = 5,39	5,57	— „
N = 8,38	—	8,07 „.

Benzyläther vom p-Phenetolsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{17}H_{20}SO_4N_2 = C_6H_4(OC_2H_5)SO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NOC_7H_7\end{cases}.$$

Aus der Reaktionsflüssigkeit scheidet Wasser den betreffenden Äther ab, der nach nochmaligem Umkristallisieren in kurzen, derben, bei 130° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

0,2621 g Substanz gaben 0,5676 g CO_2, entsprechend 0,1548 g C = 59,05 % C und 0,1286 g H_2O, entsprechend 0,01429 g H = 5,45 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{20}SO_4N_2$:	Gefunden:
C = 58,62	59,05 %
H = 5,75	5,45 „.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf arylsulfonierte Äthenylamidoxime sowie deren Benzyläther.

Die in der Einleitung erwähnte Löslichkeit der arylsulfonierten Äthenylamidoxime in verdünnter Salzsäure spricht für den schwach basischen Charakter, den diese Amidoxime starken Säuren gegenüber besitzen. Man kann derartige Salze z. B. bei Ausschluß von Wasser erhalten. Versuche, die vorläufig nicht abgeschlossen sind, über die auch nicht berichtet worden ist, lieferten gelegentlich von solchen Amidoximen salzsaure Salze, als Amidoxime in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorkohlensäureester ohne jedes kondensierende Agens behandelt wurden. In dem indifferenten Lösungsmittel ist dann das Amidoximchlorhydrat als kristallinischer Niederschlag suspendiert, während das Kondensationsprodukt des Amidoxims mit Chlorkohlensäureester im Chloroform oder Chlorkohlenstoff sich gelöst befindet. Wenngleich hiernach feststeht, daß arylsulfonierte Äthenylamidoxime mit starken Säuren Salze zu

bilden vermögen, so wird doch durch die NOH-Gruppe in den Amidoximen der basische Charakter der NH_2-Gruppe bereits so weit abgeschwächt, daß derartige Salze schon beim Erhitzen mit Wasser in freie Säure und freies Amidoxim gespalten werden. Die freien Amidoxime liefern aber auch mit Essigsäureanhydrid Acetylverbindungen, desgleichen die Äther der Amidoxime, was dafür spricht, daß weder die NOH, noch die NOR-Gruppe den basischen Charakter der NH_2-Gruppe ganz aufheben kann.

Acetylverbindung des p-Phenetolsulfonäthenylamidoximbenzyläthers, $C_{19}H_{22}SO_5N_2 = C_6H_4(OC_2H_5)SO_2CH_2.C(NH.COCH_3)(NOC_7H_7)$.

Wir nehmen für die genannte Acetylverbindung an, daß die Acetylgruppe den Wasserstoff der Amidogruppe ersetzt, obgleich wir hierfür keinen direkten Beweis erbringen. Doch ist diese Annahme die nächstliegende und die wahrscheinlichste. Es gäbe zwar noch die Möglichkeit, daß Acetyl den Wasserstoff der CH_2-Gruppe ersetzt, doch ist eine solche Annahme unwahrscheinlich, weil der Wasserstoff der CH_2-Gruppe in den arylsulfonierten Acetonitrilen, $R.SO_2CH_2CN$, durch Anlagerung von NH_2OH und Bildung von arylsulfonierten Äthenylamidoximen viel von seiner Beweglichkeit und Austauschbarkeit eingebüßt hat. Erhitzt man den Benzyläther des p-Phenetolsulfonäthenylamidoxims (Schmelzp. 130°) mit Essigsäureanhydrid im Kölbchen mit Steigrohr einige Stunden lang bei Wasserbadtemperatur, so geht der Benzyläther in Lösung. Zersetzt man dann das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Erhitzen mit etwas Wasser, läßt erkalten und versetzt mit mehr Wasser so entsteht eine milchige Trübung unter Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages, der nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol büschelförmig gruppierte, in Alkohol sehr leicht, in Wasser aber unlösliche Nadeln liefert. Die Acetylverbindung schmilzt bei 115°.

I. 0,1206 g Substanz gaben 0,2582 g CO_2, entsprechend 0,070418 g C = 58,39 % C und 0,0648 g H_2O, entsprechend 0,0072 g H = 5,97 % H.

II. 0,0851 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm 5,5 ccm N, entsprechend 7,25 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{22}SO_5N_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 58,46	58,39	— %
H = 5,64	5,97	— „
N = 7,18	—	7,25 „.

Acetylverbindung vom p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim, $C_{10}H_{11}BrSO_4N_2 = C_6H_4(Br)SO_2.CH_2.C(NH.COCH_3)(NOH)$.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert das Amidoxim eine gelbliche Lösung, die mit Wasser vom Anhydridüberschuß befreit, und abgedampft, einen Rückstand gab, der aus Essigäther kristallisiert, kleine quadratische, bei 193° unter Zersetzung schmelzende Kristalle liefert. Daß in diesem Produkte eine Acetylverbindung vorliegt, beweist die nachstehende Stickstoffbestimmung, sowie eine nach den Angaben von R. Meyer und E. Hartmann ausgeführte Acetylbestimmung. Zu letzterer wurden 0,3696 g Substanz mit etwa 5 g reinem KOH und 50 ccm, vorher über Pottasche destilliertem Methylalkohol einige Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit 50 ccm Phosphorsäure versetzt. Die frei gemachte Essigsäure wurde mit Wasserdampf übergetrieben und das in $^1/_{10}$ n-KOH übergetriebene Destillat schließlich unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator titriert. Das zur Wasserdampfdestillation benutzte Wasser wurde zur Absorption der Kohlensäure mit einigen Stücken Ätzkalk versetzt.

I. Zur Titration der übergetriebenen Essigsäure wurden für obige Substanzmenge 10,7 ccm $^1/_{10}$ n-KOH verbraucht, was 10,7 × 0,006 = 0,0642 g oder 17,37 % Essigsäure entspricht.

II. 0,1030 g Substanz gaben bei 15° und 761 mm 7,3 ccm N, entsprechend 8,31 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{11}BrSO_4N_2$:	Gefunden: I.	II.
CH_3COOH = 17,91	17,37	— %
N = 8,36	—	8,31 „.

Acetylverbindung vom p-Tolylsulfonäthenylamidoxim, $C_{11}H_{10}SO_4N_2 = C_6H_4(CH_3)SO_2.CH_2.C(NH.COCH_3)(NOH)$.

Trägt man p-Tolylsulfonäthenylamidoxim in Essigsäureanhydrid ein, so geht ersteres beim gelinden Erwärmen in

Lösung und nach einigem Schütteln scheidet sich die Acetylverbindung des Amidoxims als weißes, sandiges Pulver ab, das nach dem Filtrieren zur Entfernung des anhaftenden Essigsäureanhydrids mit Äther nachgewaschen wurde. Im Vakuumexsikkator getrocknet, schmolz das Produkt bei 184° unter Zersetzung, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es sich ziemlich schwer löst, schmilzt es bei 186° und bildet kleine weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

0,3712 g Substanz gaben in methylalkoholischer Lösung mit KOH verseift und nachherigem Überdestillieren der Essigsäure nach Zusatz von Phosphorsäure mit Wasserdampf ein Destillat, das nach Abzug der für einen entsprechenden blinden Versuch verbrauchten 0,42 ccm $^1/_{10}$ n-KOH zur Neutralisation der Essigsäure 13,3 ccm $^1/_{10}$ n-KOH erforderte, entsprechend 0,0798 g bezw. 21,34 % Essigsäure. Die gefundene Essigsäuremenge stimmt annähernd auf eine Monoacetylverbindung, $C_7H_7SO_2.CH_2.C(NHCOCH_3)(NOH)$, die für CH_3COOH = 22,23 % verlangt. Eine Diacetylverbindung verlangt für CH_3COOH = 38,46 %, sie ist hiernach ganz ausgeschlossen.

Um nun zu prüfen, ob vielleicht bei stärkerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Tolylsulfonäthenylamidoxim sich zwei Acetylgruppen einführen lassen, wurde das Amidoxim mit Essigsäureanhydrid einige Stunden lang auf dem Wasserbade im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt und die noch warme Lösung dann mit Wasser versetzt. Nach längerem Stehen hatte sich ein Produkt abgeschieden, das nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen den Zersetzungspunkt 178° zeigte und dessen Analyse den für eine Monoacetylverbindung stimmenden Wert gab.

0,3290 g Substanz gaben, in obiger Weise behandelt, ein Destillat, zu dessen Neutralisation 12,37 ccm $^1/_{10}$ n-KOH erforderlich waren, entsprechend 0,07422 g CH_3COOH oder 22,56 %.

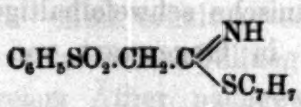
Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{10}SO_4N_2$:	Gefunden:
CH_3COOH = 22,23	22,56 %.

Als dieses Produkt aus Alkohol umkristallisiert wurde, stieg der Schmelz- und Zersetzungspunkt auf 184°, während die Analyse eines solchen Produktes nur noch 21,25 % Essigsäure gab. Nach dem Mitgeteilten gelingt somit nur die Darstellung einer Monoacetylverbindung, und scheint es, als wenn beim Umkristallisieren derselben aus Alkohol eine geringe

Abspaltung von Essigsäure erfolgt, ein Umstand, der mit dem schwach basischen Charakter der Amidoxime leicht in Einklang sich bringen läßt.

Einwirkung von Benzylchlorid auf arylsulfonierte Thioacetamide in Gegenwart von Natriumäthylat.

Das nach der Vorschrift von J. Tröger und W. Hille[1]) bereitete Phenylsulfonthioacetamid wurde in absolut alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumäthylat behandelt, wobei eine Umsetzung teilweise schon in der Kälte eintrat. Zur vollständigen Durchführung der Reaktion wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt durch Wasser aus der konzentrierten alkoholischen, stark mercaptanartig riechenden Lösung zur Abscheidung gebracht. Man erhält so kleine weiße glänzende Blättchen, die bei 49°—50° schmelzen. Das wiederholt dargestellte Reaktionsprodukt war stickstofffrei und identisch mit dem aus p-Tolylsulfonthioacetamid, Benzylchlorid und Natriumäthylat dargestellten Körper. Die Analysen zeigten, daß ein Benzyläther von der Formel



sich nicht gebildet hatte, sondern eine Spaltung unter Bildung von Benzylsulfid eingetreten war. Nachstehende Analysen zeigen, daß es sich in dem beschriebenen Reaktionsprodukte nur um Benzylsulfid und nicht etwa den gewünschten Benzyläther des Thioamids handelt, was ja allerdings von vornherein schon ausgeschlossen war, da das Reaktionsprodukt stickstofffrei war und mit dem Produkte aus der entsprechenden Tolylverbindung sich identisch erwies.

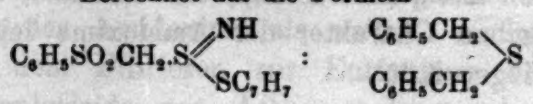
I. 0,1493 g Substanz gaben 0,4278 g CO_2, entsprechend 0,116673 g C = 78,15 % C und 0,0810 g H_2O, entsprechend 0,009 g H = 6,03 % H.

II. 0,1111 g Substanz (aus p-Tolylsulfonthioacetamid bereitet) gaben 0,1234 g $BaSO_4$, entsprechend 0,016948 g S = 15,26 % S.

III. 0,2288 g Substanz (aus Phenylsulfonthioacetamid bereitet) gaben 0,2480 g $BaSO_4$, entsprechend 0,03406 g S = 14,88 % S.

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 231.

Berechnet auf die Formeln



C	= 59,02	78,50 %
H	= 4,92	6,54 „
S	= 20,98	14,95 „
N	= 4,56	— „.

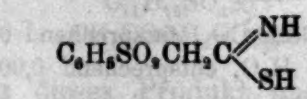
Gefunden:

	I.	II.	III.	
C	= 78,15	—	—	%
H	= 6,03	—	—	„
S	= —	15,26	14,88	„.
N	= —	—	—	

Die Darstellung des gewünschten Benzyläthers gelang auch nicht, als Phenylsulfonthioacetamidnatrium, in Äther suspendiert, mit Benzylchlorid behandelt wurde. Es trat hierbei überhaupt gar keine Umsetzung ein; wurde absoluter Alkohol zugegeben und der Äther verdampft, so entstand wieder Benzylsulfid, wie durch den Schmelzpunkt festgestellt wurde. Nach den Angaben in der Literatur[1]) entsteht bei Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium und auf organische schwefelhaltige Verbindungen, die leicht H_2S abgeben, in Gegenwart von alkoholischem Kali Benzylsulfid, z. B.:

$$C_6H_5NH.CS.NH_2 + 2NaOH + 2C_6H_5CH_2Cl = C_6H_5NH.CN + H_2O + 2NaCl + (C_6H_5CH_2)_2S.$$

Man braucht sich nur in den arylsulfonierten Thioacetamiden, die nach Tröger und Hille sich durch Anlagerung von H_2S an arylsulfonierte Acetonitrile in Gegenwart von Ammoniak bilden, wieder dieses angelagerte H_2S abgespalten zu denken, so wird die oben erwähnte Bildung von Benzylsulfid sofort verständlich:



$$+ 2NaOH + 2C_7H_7Cl =$$

$$C_6H_5SO_2CH_2CN + 2H_2O + 2NaCl + (C_7H_7)_2S.$$

Win schon in der Einleitung erwähnt, bilden arylsulfonierte Thioacetamide einen ausgesprochenen Gegensatz in

[1]) Märcker, Ann. Chem. 136, 88 u. 140, 87; Forst, Ann. Chem. 178, 371 u. Fromm, Ber. 28, 1302.

ihrem Verhalten gegen Benzylchlorid und Natriumäthylat zu den arylsulfonierten Äthenylamidoximen. Die Amidoxime vermögen Oximäther zu bilden, die Thioamide hingegen nicht. Wohl aber gelingt bei den Thioamiden die Darstellung von Natriumverbindungen, während bei den Amidoximen eine solche nur dann gelingt, wenn die Arylsulfongruppe im Benzolkern ein ausgesprochen elektronegatives Atom bezw. Radikal enthält.

Natriumsalz vom Phenylsulfonthioacetamid,

$$C_8H_8S_2O_2NNa = C_6H_5SO_2CH_2.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown SNa\end{matrix}.$$

Diese Natriumverbindung enthält das Na am Schwefel gebunden, was sich daraus ergibt, daß die Natriumverbindung mit Benzylchlorid in Alkohol Benzylsulfid gibt. Man gelangt zu der Natriumverbindung, wenn man das genannte Thioamid in absolut alkoholischer Lösung in gelinder Wärme mit der für 1 Natrium berechneten Menge (Na in Alkohol gelöst) versetzt und die Natriumverbindung durch Zusatz von wasserfreiem Äther ausfällt. Man erhält so eine weiße, bald gelbbraun sich färbende voluminöse Fällung, die nach dem Filtrieren mit wasserfreiem Äther nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Das Salz ist in Wasser und warmem Alkohol unter Spaltung löslich.

0,1190 g Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0354 g Na_2SO_4, entsprechend 0,011468 g Na = 9,63 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8S_2O_2NNa$:	Gefunden:
N = 9,70	9,63 %.

Natriumsalz vom p-Tolylsulfonthioacetamid,

$$C_9H_{10}S_2O_2NNa = C_7H_7SO_2.CH_2.C(NH)(SNa).$$

Das aus dem p-Tolylsulfonthioacetamid in analoger Weise dargestellte Salz glich dem vorigen im Aussehen und Verhalten.

0,1732 g Substanz gaben 0,0484 g Na_2SO_4, entsprechend 0,015679 g Na = 9,05 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{10}S_2O_2NNa$:	Gefunden:
Na = 9,16	9,05 %.

Natriumsalz von β-Naphtylsulfonthioacetamid, $C_{12}H_{10}S_2O_2NNa = C_{10}H_7SO_2.CH_2.C(NH)(SNa)$,

gleicht in Darstellung und Eigenschaften den vorigen Salzen.

0,2102 g Substanz gaben 0,0513 g Na_2SO_4, entsprechend 0,016636 g Na = 7,91 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{10}S_2O_2NNa$:	Gefunden:
Na = 8,01	7,91 %.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

81. Über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus den Phosphaten in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome bezw. nur im Tetrachlorkohlenstoffstrome;

von

Paul Jannasch und **W. Jilke.**

Die nachstehenden positiven Ergebnisse sind die Fortsetzung einer schon seit geraumer Zeit im Gange befindlichen größeren Experimentaluntersuchung[1]) über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen.

Nach der mühelos erreichten Verflüchtigung von Ammonphosphat und der Phosphorsäure aus Magnesiumphosphat[2]) schritten wir nunmehr zu den schwierigsten Aufgaben unserer Arbeit, nämlich der quantitativen Abdestillation der Phosphorsäure aus den Kalk- und den Alkaliphosphaten (Natrium- und Kaliumphosphat). Zuvörderst überzeugten wir uns, daß das Glühen von Calciumphosphat in einem Chlorstrome allein völlig resultatlos verläuft, indem hierbei nicht eine Spur Phosphorsäure übergeht.

I. Das Verhalten von Calciumphosphat in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome.

Unsere obigen Versuche erfolgten unter Benutzung eines gröblich gepulverten Präparates und die Abdestillationen der Phosphorsäure in einem Kaliglasschiffchen.[3])

Die ersten Versuche mit Calciumphosphat in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome wurden ebenfalls in einem Kali-

[1]) Siehe Jannasch und Heimann, Ber. 39, 2625 (1906), und Jannasch u. Jilke, daselbst 40, 3605 (1907).

[2]) Über die chemische Form ihrer Verflüchtigung vgl. am Schluß.

[3]) Unseren vollständigen Apparat vgl. Ber. 40, 3606.

glasschiffchen ausgeführt. Es gelang uns zwar sofort, die Phosphorsäure bis auf wenige Prozente herauszudestillieren, aber ein quantitatives Resultat verhinderten beständig die bei der Glühoperation vor sich gehenden Zusammensinterungen und Verklumpungen des Materials. Daran ließ sich nur wenig verbessern, wenn wir uns statt des Glasschiffchens eines Platinschiffchens bedienten. Wir versuchten darauf durch Beimengung von Schwefeltrioxyddampf eine quantitative Umsetzung des Phosphates zu erzielen, allein ohne den erwünschten Erfolg. Da wir gerade um diese Zeit ein glasklares Schiffchen aus Quarz von Heraeus erhielten, so unternahmen wir darin noch einen direkten Destillierversuch. Leider hatten wir dasselbe zu hoch anfertigen lassen, so daß die zur Verfügung stehenden Jenenser Schott-Röhren nicht weit genug für dessen Aufnahme waren und uns zur Benutzung eines Glührohres aus Resistenzglas nötigten. Trotzdem wir dieses nicht so stark wie Kaliglas erhitzen konnten, war immerhin das hier erhaltene Resultat, wenn auch kein quantitatives, so doch das beste der bislang gewonnenen.

Die nun folgenden, vollkommen quantitative Resultate liefernden Versuche sind sämtlich nach einer zweckmäßigen Mischung der Substanz mit reinem, feinem Quarzpulver ausgeführt worden, und zwar mit etwa 6 g des letzteren auf 0,3—0,4 g der Substanz. Ein bloßes Schütteln der Substanz in einem sogenannten Mischgläschen unter Ausspülung desselben mit Quarzpulver führte noch nicht vollständig zum Ziele, denn stets schlossen die im Chlor-Tetrakohlenstoffatome nicht flüchtigen Teile des Gemenges einige Zehntel Prozente Phosphorsäure ein. Als wir aber schließlich die Quarzphosphatmischung in einem geräumigen glatten Achatmörser durch loses und langes Verreiben vornahmen, waren die Resultate absolut quantitative, derart, daß sich niemals die geringsten Spuren von Phosphorsäure in den Destillierrückständen vorfanden. Die letzten Spürchen von Substanz ließen sich am bequemsten mit Zuhilfenahme eines guten Pinsels aus dem Achatmörser in das Quarzschiffchen befördern.[1]) Vortreffliche

[1]) Durch bloßes mechanisches Schütteln werden die in den Calciumphosphatpräparaten stets vorhandenen, mehr oder weniger kompakten

Dienste hat uns eine Zeitlang ein von der hiesigen Firma Desaga aus harter Gassinterkohle hergestelltes Schiffchen geleistet, das in die gewöhnlichen Jenenser Röhren paßte und darin relativ hoch erhitzt werden konnte. Nachteilig ist indessen der Umstand, daß sich die Glaspartien im Rohr, wo die Schiffchen fest auflagen, korrodierten, weil dadurch Spuren von Phosphorsäure im Rohr selbst zurückgehalten werden können. Als wir später von Heraeus passende Quarzschiffchen von kleineren Dimensionen bekamen, haben wir nur noch diese letzteren benutzt, und zwar wo es das Füllgemenge verlangte, zwei Stück im Rohr dicht hintereinander aufgestellt.

Resultat des ersten quantitativ geglückten Versuches im Quarzschiffchen.

0,3399 g Ca-Phosphat lieferten im Destillat 0,2169 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,1383 g P_2O_5 = 40,69 % P_2O_5.

Von dem uns zur Verfügung stehenden, für den Versuch verwandten Calciumphosphat gaben 0,3046 g = 0,1934 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,1233 g P_2O_5 = 40,48 %.

Der Destillationsrückstand erwies sich als vollständig frei von Phosphorsäure.

Die Analyse wurde in der Weise bewerkstelligt, daß wir das Vorlagendestillat zunächst in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade vollkommen eindampften[1]), diese Operation noch einigemale nach vorherigem Zusatz von starker Salpetersäure wiederholten, jetzt in kochendem Wasser aufnahmen, von der abgeschiedenen Kieselsäure filtrierten und

---

Klümpchen nicht vollständig auseinandergerissen und daher auch nicht genügend fein verteilt.

[1]) Es gilt hier auch die gleichzeitige Entfernung des unzersetzt überdestillierten Tetrachlorkohlenstoffes, welcher mehr als 50 ccm betragen kann. Diese Unbequemlichkeit kam später fast ganz in Wegfall, als wir nur in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome arbeiteten (siehe am Ende), wo die mitübergegangene Tetrachlorkohlenstoffmenge nur wenige Kubikzentimeter betrug. — Bevor man nach einem Versuch den Apparat auseinander nimmt, empfiehlt es sich immer, die darin enthaltenen gasförmigen Produkte durch Überleiten von Kohlensäure zu verdrängen, wozu man gleich von vornherein ein besonderes T-Rohr nächst dem Tröpfelglase einschiebt. — Das Zuleitungsrohr der ersten Vorlage braucht nicht einzutauchen.

schließlich die Phosphorsäure mit Molybdänlösung usf. fällten. Die Rückstände im Quarzschiff kochten wir mit Salpetersäure aus und prüften das Filtrat hiervon durch Molybdänsäurelösung.

Zur quantitativen Austreibung der Phosphorsäure hatten wir 4 Stunden lang bei Dunkelrot- und 2 Stunden lang bei Hellrotglühhitze im Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome erhitzt.

II. Das Verhalten von Natriumphosphat.

Dieser Versuch wurde im Gaskohlenschiffchen ausgeführt nach vorheriger Vermischung der Substanz im Achatmörser mit 6 g Quarzpulver. Wir haben hier 9 Stunden lang bei Rotglühhitze gearbeitet, aber nicht genau festgestellt, wie viel Zeit in Wirklichkeit erforderlich ist. Bei einer nach 6 Stunden unterbrochenen Destillation waren noch nachweisbare Mengen von Phosphorsäure im Rückstande zugegen.

0,3148 g $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ lieferten im Destillat 0,0989 g $Mg_2P_2O_7$ = 20,03 % P_2O_5 (Theorie = 20,19 %).

III. Das Verhalten von Kaliumphosphat.

Die Abdestillation der Phosphorsäure im Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome geschah auch hier im Gaskohleschiff unter Quarzmischung. Als Erhitzungsdauer nahmen wir ebenfalls 9 Stunden bei Hellrotglut an. Das Resultat war wieder ein quantitatives, denn

0,3155 g reines Material ergaben im Destillat 0,2588 g $Mg_2P_2O_7$ = 52,30 % P_2O_5, während die Formel K_2HPO_4 = 52,22 % verlangt.

Seiner chemischen Affinität entsprechend, ist sicherlich das Kaliumphosphat als dasjenige Salz zu betrachten, welches die Phosphorsäure am festesten gebunden enthält, und wir konnten also nach dem erfolgreichen Gelingen dieses schwierigsten Falles das Problem der quantitativen Verflüchtigung der Phosphorsäure in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome für gelöst halten.

Am Schluß dieses Abschnittes möchten wir noch eines aus Chlor und Tetrachlorkohlenstoff in kleinen Mengen gebildeten Nebenproduktes organischer Natur gedenken. Es sublimiert an den kühlen Stellen des Rohres in langen seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Alkohol viel weniger löslich sind, als in kochendem, und daraus in feinen, bei 223° schmelzenden Nädelchen kristallisieren. Auf ihre Zusammensetzung kommen wir bei einer späteren Gelegenheit zurück, ebenso auf eine in

Alkohol löslichere, in großen Tafeln kristallisierende Verbindung, welche entsteht, wenn man nur in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome destilliert (vergl. am Schluß).

Im Verlaufe der mitgeteilten Experimente machten wir nun die wichtige Beobachtung, daß sich die Destillationsdauer der Phosphorsäure verringerte, je langsamer wir den Chlorstrom nahmen, was uns veranlaßte, denselben ganz fortzulassen und nur in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome zu arbeiten.[1]) Zu diesem Zweck verschlossen wir einfach das Gaszutrittsrohr unseres Tröpfelkölbchens (siehe den Apparat a. a. O. S. 3606) und regulierten das Zutröpfeln des Tetrachlorkohlenstoffs (bei der Siedetemperatur des Wassers) in der Weise, daß die Absorptionsvorlagen ein stetiger langsamer Gasstrom passierte, welcher auch freies, durch seine gelbgrüne Farbe gekennzeichnetes Chlor einschloß.

Wir verwendeten zu unserem ersten Versuch das am widerstandsfähigsten Kaliumphosphat und verteilten das mit 6 g Quarzpulver bereitete Gemenge auf zwei Quarzschiffchen. Nach $3^1/_2$ stündigem Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffstrom wurde der Versuch unterbrochen und zu unserer Überraschung festgestellt, daß bereits alle Phosphorsäure bis auf die geringfügigsten Spuren überdestilliert war.

Analyse: 0,3140 g K_2HPO_4 gaben 0,2564 g $Mg_2P_2O_7$ = 52,06 % flüchtige P_2O_5 (Theorie = 52,22 %).

IV. Über die Einwirkung des Ammoniaks bei Rotglut (im Verbrennungsofen) auf Phosphate.

Diese Versuche wurden im Anschluß an die vorausgehenden unternommen zur vergleichsweisen Beurteilung einer anderen möglichen Art der Phosphorsäureverflüchtigung gegenüber der Tetrachlorkohlenstoffmethode. Hierüber liegen bereits eine Reihe Experimente von W. C. Heraeus

---

[1]) Einige anfängliche Versuche, den Chlorstrom durch Kohlensäure zu ersetzen, schlugen zwar fehl und widerlegten nicht die vorausgesetzte Notwendigkeit der gleichzeitigen Gegenwart von Chlor. Aber es war dies nur ein Trugschluß, hervorgerufen durch die zu starke Verdünnung und damit herabgesetzte Wirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe.

vor.[1]) Heraeus hat aber bei der sehr hohen Temperatur von 950° im elektrischen Ofen gearbeitet, wobei er bei Magnesiumphosphat nach 25 Minuten einen Verlust von 13,5% konstatierte unter gleichzeitigem Zerfall der Phosphorsäure zu rotem Phosphor und Phosphorwasserstoffgas.

Bei den von uns innegehaltenen Versuchsverhältnissen verflüchtigt sich aus Magnesiumphosphat bei Hellrotglut im Verbrennungsofen nach zweistündiger Erhitzungsdauer in einem trockenen Ammoniakstrome gar keine Phosphorsäure. Auch als wir etwa 0,5 g Magnesiumphosphat mit 3 g Holzkohle innig mischten, konnten wir unter analogen Arbeitsbedingungen keine verflüchtigte Phosphorsäure im Destillate auffinden dafür jedoch reichliche Mengen von Cyanammonium, so daß bei der Untersuchung der Vorlagenflüssigkeiten die erforderliche Vorsicht obwalten mußte.[2])

Ammon-Phosphat verflüchtigt sich zum Teil in einem Ammoniakstrome, ohne hierbei das Glasrohr anzugreifen, was bei der Erhitzung des Salzes in einem Kohlensäurestrome nicht der Fall ist.[3])

Da die zu diesen Versuchen benutzten, von einer englischen Firma[4]) bezogenen undurchsichtigen und etwas schaumglasigen Quarzschiffchen jedesmal einen in Wasser unlöslichen und sogar in starker kochender Salpetersäure kaum löslichen, durchsichtigen Rückstand enthielten, so gebrauchten wir zu unseren letzten Ammoniak-Stromversuchen ein Platinschiffchen. Aber auch dieses lieferte denselben reichlichen Rückstand, der sich bei genauer Untersuchung als eine in Wasser und Mineralsäuren so gut wie unlösliche glasige Phosphorsäure herausstellte. Im Graham-Otto, V. Aufl., II. Bd., S. 365, wird in einer Fußnote eines solchen Produktes kurz Erwähnung getan, aber nichts Näheres darüber ausgesagt. Durch Schmelzen mit Salpetersäure war unser Präparat leicht aufschließbar zu Kaliumphosphat.

V. Die Verflüchtigung von Ferriphosphat im Tetrachlorkohlenstoffstrome.

Wir kommen zum Schluß noch auf einen Versuch zu sprechen, welcher die Frage entscheiden sollte, wie die bei

---

[1]) Z. f. angew. Chem. 1902, S. 917.

[2]) Bei mündlicher Besprechung obiger Beobachtung erfuhr ich vom Kollegen Knövenagel, daß derselbe bei einer früheren Gelegenheit die Entstehung großer Mengen von Kaliumcyanid beim Erhitzen eines Gemenges von Pottasche und Kohle in einem trockenen Ammoniakstrome beobachtete.

[3]) Ber. a. a. O. S. 3608.

[4]) Durch die hiesige Firma Hormuth-Vetter. Diese Schiffchen sind zwar um das vierfache billiger, als die völlig klaren aus reinem

der Verflüchtigung von Metallphosphaten sich gleichzeitig bildenden Metallchloride am vorteilhaftesten zurückzuhalten sind. Wir wählten hierzu wiederum den mit die größten Schwierigkeiten bietenden Fall, nämlich die quantitative Kondensation des am leichtesten flüchtigen Eisenchlorids im Verbrennungsrohr, so daß nur die Phosphorsäure in die Vorlagen übergeht. Der Versuch erfolgte im glasklaren Quarzschiffchen bei mäßiger Rotglühhitze, und es zeigte sich, daß schon nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde 0,3 g Ferriphosphat vollständig verflüchtigt waren und sich im leeren Schiffchen keine Spur von Phosphorsäure oder Eisen reaktiv erkennen ließ. Nicht so leicht gelang die Eisenchloridkondensation im Verbrennungsrohr. Zuerst glaubten wir, das in der Glühhitze mitsublimierende Eisenchlorid durch die Vorlage einer direkt dem Rohr angeschliffenen Glasente, welche in einem besonderen Asbestluftbade nur auf 120° erhitzt wurde, zurückhalten zu können, allein das geschah nur mit geringem Erfolg, denn es gingen trotz aller erdenklichen Vorsichtsmaßregeln bei der Destillation nicht unbeträchtliche Eisenmengen mit in die erste Vorlage über. Nach mehreren vergeblichen Versuchen kamen wir aber auf die einzig richtige und praktische Manier zur Festhaltung von Eisenchlorid im Verbrennungsrohr dadurch, daß wir am Ausgangspunkte der Röhre einen ca. 15 cm langen losen Glaswollebausch anbrachten und diesen Teil des Rohres aus dem Verbrennungsofen herausragen ließen.

Auf diese einfache Weise wird in der Tat alles Eisenchlorid quantitativ zurückgehalten, während das nach der Reaktion

$$P_2O_5 + 2CCl_4 = PCl_3 + POCl_3 + 2CO_2 + 2Cl$$

gebildete Gemisch von PCl_3 und $POCl_3$ leicht mit einer Fächelflamme vollkommen in die Vorlagen übertreibbar ist. Wir waren nach Abschluß des Versuches nicht imstande, im Verbrennungsrohr selbst Spuren von Phosphorsäure nachzuweisen.

Auf Grund aller unserer bisherigen Versuche dürfen wir

Quarz, aber sie erwiesen sich bei unseren Versuchen weniger widerstandskräftig als die letzteren, bildeten aber einen vollkommenen Ersatz für Schiffchen aus Kaliglas, Gaskohle oder Platin.

es schon jetzt mit Bestimmtheit aussprechen, daß die Phosphorsäure aus jedem beliebigen Phosphatgemenge in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome in kurzer Zeit überdestilliert werden kann, während die sie begleitenden Basen zurückbleiben.

Wir hoffen bald, weiteres und näheres über diese, auch eine praktische Bedeutung beanspruchende neue analytische Methode mitzuteilen.

Im März 1908.

---

82. Über die Trennung von Chlor, Brom und Jod nur durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung;

von

P. Jannasch.

Als Fortsetzung vorläufiger Mitteilungen über die quantitative Trennung des Jods von Brom und Chlor[1]), sowie des Broms von Chlor[2]) kann ich jetzt über die Trennung aller drei Halogene untereinander auf der gleichen Grundlage berichten.

Entsprechend der natürlichen Folge des Experimentes geschah die erste einheitliche Gestaltung der obigen beiden Sondermethoden dadurch, daß ich nach den von Zimmermann und mir ausprobierten Versuchsbedingungen in der essigsauren Lösung aller drei Halogene zuvörderst das Jod vermittelst Wasserstoffperoxyds isolierte, alsdann die rückständige Lösung von Kaliumbromid und Natriumchlorid aus dem Destillierkolben in eine Rundschale spülte und darin bis auf ein kleines Volumen von etwa 10 ccm verdampfte, worauf die Lösung in den Destillierkolben zurückkam und nun unter den in der zweiten Mitteilung angegebenen Vorschriften direkt weiter verarbeitet wurde. Bei den Resultaten der so ausgeführten Halogentrennungen stellten sich aber kleine Bromverluste infolge der bei der Konzentration nach-

---

[1]) Jannasch u. Zimmermann, Ber. 39, 196 (1906).

[2]) Jannasch, das. 39, 3655 (1906).

teilig wirkenden Gegenwart reichlicher Mengen freier Essigsäure (15 ccm Eisessig) heraus, welche sich später durch Zusatz von einem Gramm Sodakristallen zur Eindampfungsflüssigkeit vermeiden ließen. Auch führten die fortgesetzten Trennungen sehr bald zu einer Verringerung der ursprünglich verwandten Essigsäure-Menge bis auf 5 ccm herab. Je nach der ungefähren Menge des verhandenen Kaliumjodids (0,2 g bis 0,5 g) schwankten die Wasserstoffperoxydzusätze von 3 ccm bis zu 7,5 ccm des Merckschen 30 prozent. Präparates. Eine große Anzahl von seiten meiner Schüler nach obigem Prinzipe durchgeführter Trennungen von Jod, Brom und Chlor lieferte in jeder Beziehung zuverlässige und zufriedenstellende Werte. Stets war ich hierbei auf weitere Vereinfachung des ganzen Systems bedacht, und schließlich gelang mir die im Nachstehenden beschriebene direkte Form der Trennung, bei welcher nach der Isolierung des Jods der Destillationskolben nicht mehr entleert zu werden braucht. Hierzu gibt man das Halogengemisch in den früher beschriebenen Einschliffkolben (s. a. a. O. S. 3656), füllt bis zur 25 ccm-Marke desselben Wasser auf, stellt den ganzen Apparat[1]) zusammen, läßt durch den Fülltrichter 2,5 ccm bis höchstens 3 ccm Eisessig und darnach 5 ccm Wasserstoffperoxyd fließen unter Nachspülung mit 1 ccm Wasser und destilliert nunmehr das sich ausscheidende Jod im Kohlensäurestrom über unter direktem Erhitzen des auf einem Asbestdrahtnetz stehenden Kolbens vermittelst eines kleinen Mikrobrenners. Früher bediente ich mich hierzu eines Wasserbades, was aber, wie mich die Erfahrung lehrte, die Operation nur unnötig verumständlicht. Die zu gebende Hitze, die eventuelle Mäßigung derselben durch Niedrigstellen des Brenners selbst usf. richtet sich nach der Schnelligkeit, mit welcher das Jod überdestilliert, und ist Sache der bloßen Beobachtung. Nach eingetretener Ent-

[1]) Mein derzeitiger Apparat unterscheidet sich von dem ursprünglich benutzten nur in dem Fehlen der der Hauptvorlage folgenden drei Einschliffkölbchen und deren Ersatz durch eine Winklersche Kugeltreppe, sowie weiterhin durch die Verwendung des Mikrobrenners an Stelle des Wasserbades. Der Einschliff-Destillierkolben, welcher sich trefflich bewährt hat, faßt etwas über 300 ccm, und am Ausgang der zweiten Vorlage ist ein mit Wasser befeuchtetes Steigröhrchen angebracht.

färbung der Flüssigkeit läßt man den Kohlensäurestrom noch 5—10 Minuten lang unter schwacher Erwärmung weitergehen. Bis zu einer wirklichen Siedehitze braucht die Temperatur niemals gesteigert zu werden. Entfärbt sich die Lösung am Schluß der Reaktion zu langsam, so fehlte es an Wasserstoffperoxyd, oder es hatte sich der anfangs vorhandene Überschuß zu rapide zersetzt, und kann in diesem Falle der Kohlensäurestrom auf kurze Zeit abgestellt (gleichzeitig den Zuflußhahn öffnen!) und eine neue Menge Wasserstoffperoxyd hinzugefügt werden

Die Absorptionsvorlagen enthalten 2—3 g Hydrazinsulfat auf 250 ccm Wasser nebst 15 ccm konz. Ammoniak, wovon 50 ccm auf die Winklersche Kugeltreppe kommen, welche die letzten Reste von Jod sicher zurückhält. Zum Ansäuern der nach Beendigung der Operation im 800 ccm-Becherglas gesammelten Vorlagenflüssigkeit braucht man 20—25 ccm konzentrierte Salpetersäure und 0,75—1,25 g Silbernitrat für 0,3—0,5 g angewandter Substanz. Die Abdestillation des Jods geht leicht und glatt von statten, und ich habe niemals eine Verstopfung des Destillierrohres wahrnehmen können; dieselbe zeigt sich nur dann, wenn das Rohr nicht tief genug in die Absorptionsflüssigkeit hinabreicht.

Nach der Entfernung des Jods erfolgt jetzt die Bromabscheidung genau in der Weise, wie ich dies schon a. a. O. S. 3657 ausführlich beschrieben habe.[1])

Als Absorptionsflüssigkeit benutze ich neuerdings eine natronalkalische Hydrazinsulfatlösung von 3—4 g Ätznatron mit 2—3 g Hydrazinsulfat auf 250 ccm Wasser, wozu das abgewogene Natron vorerst in der 20 cm hohen Cylindervorlage durch 50 ccm warmes Wasser gelöst wird. 50 ccm der Gesamtlösung des Absorptionscylinders werden für die Kugeltreppe vorerst abgegossen. Die Natronlösung ist an Stelle der Ammonlösung deshalb gewählt, weil sich das Silberbromid in seinen Löslichkeitsverhältnissen Hydrazin- und Ammonsalzen gegenüber nicht so unempfindlich erwies, als Silberjodid. Die Austreibung des Broms bezw. die Entfärbung der schwefelsauren Flüssigkeit ist eine rasch sich vollziehende,

[1]) Selbstverständlich wieder unter Benutzung eines Mikrobrenners an Stelle des Wasserbades.

und rechnet man von da ab noch 5—10 Minuten Erhitzungsdauer im Kohlensäurestrome bei möglichst tief gestelltem Lämpchen. Die Ausspülung der Destillierröhre geschieht vorteilhaft durch mehrfaches Einsenken derselben in ein enges, mit Wasser hoch angefülltes Proberohr nach Unterbrechung des Gasstromes und Öffnung des Zuflußhahnes am Kolben.

Nach der quantitativen Entleerung der restierenden Kochsalzlösung kann das eventuell Spuren von Bromid zurückhaltende Destillierrohr nunmehr in seiner ganzen Ausdehnung gespült werden.

Man beachte, daß die Natriumchloridlösung vor ihrer Fällung stark mit heißem Wasser verdünnt werden muß unter gleichzeitiger Zugabe von 15—20 ccm konzentrierter Salpetersäure, um das Mitfällen von Silbersulfat wirksam zu verhüten. 0,3 g Natriumchlorid erfordern 1 g und 0,5 g Substanz = 1,75 g Silbernitratzusatz.

Im Interesse genauer Silberhalogenidwägungen möchte ich zum Schluß auf die folgenden zu berücksichtigenden, wichtigen Einzelheiten aufmerksam machen. Will man jedweden Verlustfehler ausschließen, so müssen die Niederschläge auf Filtern gesammelt werden. Der Asbest ist gegen Säuren nicht absolut unlöslich zu machen, und der Fehler bei seiner Verwendung relativ um so größer, je mehr davon als Filtrierbett benutzt wird. Am genauesten arbeiten daher die Asbestfiltrierröhren.[1]) Ich benutze mit großem Vorteil seit geraumer Zeit eine Ausfüllung derselben mit Platinwolle (von Heraeus in Hanau) für den untersten Teil, und darüber eine möglichst niedrige Asbestschicht (naß eingestampft) von bester Qualität. Das einzig einwandfreie Material wäre Quarzwolle, und hoffe ich, mir solche zu speziellen Versuchen verschaffen zu können. Filtriert man durch Papier, so lasse man die Silber-Fällungen auf einem Wasserbade (auf Fließpapierunterlage) so lange stehen, bis sie sich vollkommen geklärt haben. Die Herausbeförderung der letzten Niederschlagsanteile aus dem Becherglase, sowie das Auswaschen kann nur ohne

[1]) Vergl. Windisch: Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, I. Aufl., S. 91, und Jannasch: Prakt. Leitf. d. Gew.-Analyse, II. Aufl., S. 11 u. 145. Meine neuerdings konstruierten Asbeströhrchen sind mit einer trichterförmigen Eingußerweiterung versehen.

Trübedurchlaufen durch warme Salpetersäure (1:5) geschehen, welche man später durch Nachwaschen mit 40—50 prozent. Alkohol wieder verdrängt. Das Trocknen der Niederschläge muß alsdann in flachen Porzellanschälchen bei 90° erfolgen, weil die Cellulose trotz vielfachen Auswaschens geringe Mengen von Salpetersäure chemisch gebunden festhält und dadurch etwas porös wird. Jodsilber und Bromsilber liefern nach obiger Manier tadellos klare Filtrate, bei dem Chlorsilber ist mir aber dies nicht absolut vollkommen gelungen, der wirkliche Verlust aber offenbar minimaler, als bei der im Allgemeinen gebräuchlichen Arbeitsweise. Die geeignetste Alkoholkonzentration und die Auswaschwärme dabei bedarf noch einiger vergleichender Versuche. Absoluter Alkohol wirkt nicht unbedeutend lösend auf Chlorsilber ein. Bei der Regeneration der Filteraschen prüfe man die zu verwendende Jodwasserstoffsäure vorerst auf ihre Reinheit, da sie häufig beim Verdampfen Rückstand hinterläßt, was bei der Bromwasserstoffsäure seltener vorkommt, sonst nehme man Jodwasser bezw. Bromdampf. Das Gesamt-Silberbromid behandle ich vor seinem endgültigen Erhitzen nur bis zur Anschmelze stets mit Bromdampf, indem ich den Tiegel plus Niederschlag, mit einem Uhrglas bedeckt, bis zur Wiederverflüchtigung des Broms stehen lasse. Das Jodsilber darf am Ende nur bis zum Sintern erhitzt werden.

I. Analyse. — 0,3124 g NaCl + 0,3364 g KBr + 0,3702 g KJ = 1,0190 g Gesamtmenge gaben = 0,5203 g AgJ = 0,367 g KJ (Diff. = 0,0023 g minus), ferner 0,5278 g AgBr = 0,3346 g KBr (Diff. 0,0018 g minus) und 0,7662 g AgCl = 0,3126 g NaCl (Diff. 0,0002 g plus).

II. Analyse. — 0,3530 g NaCl + 0,3494 g KBr + 0,3528 g KJ = 1,0552 g Gesamtsubstanz gaben = 0,4980 g AgJ = 0,3521 g KJ (Diff. = 0,0007 g minus), ferner 0,5470 g AgBr = 0,3468 g KBr (Diff. 0,0026 g minus) und 0,8690 g AgCl = 0,3545 g NaCl (Diff. 0,0015 g plus).

III. Analyse. — 0,3348 g NaCl + 0,3334 g KBr + 0,3326 g KJ = 1,0008 g Gesamtsubstanz gaben = 0,4710 g AgJ = 0,3330 g KJ (Diff. = 0,0004 g plus), ferner 0,5196 g AgBr = 0,3294 g KBr = 0,0040 g minus) und 0,8232 g AgCl = 0,3359 g NaCl (Diff. = 0,0011 g plus). — 0,5196 g AgBr = 0,2211 g Br (Theorie = 0,2238 g, mithin Diff. = 0,0027 g).

IV. Analyse. — 0,3366 g NaCl + 0,3364 g KBr + 0,3787 g KJ = 1,0517 g Gesamtsubstanz gaben = 0,5346 g AgJ = 0,3780 g KJ (Diff. = 0,0007 g minus), ferner 0,5264 g AgBr = 0,3337 g KBr (Diff. = 0,0027 g minus) und 0,8232 g AgCl = 0,3359 g NaCl (Diff. = 0,0007 g). — 0,5264 g AgBr = 0,2240 g Br (Theorie = 0,2258 g, also Diff. = 0,0018 g minus).

V. Analyse. — 0,5119 g NaCl + 0,0136 g KBr + 0,0156 g KJ = 0,5411 g Gesamtsubstanz gaben 0,0221 g AgJ = 0,0156 g KJ, ferner 0,0231 g AgBr = 0,0146 g KBr (Diff. = 0,0010 g plus) und 1,2526 g AgCl = 0,5110 g NaCl (Diff. = 0,0009 g).

Die obigen Analysen zeigen, daß die Halogentrennung mit Wasserstoffperoxyd brauchbare Resultate liefert. Nur die Werte für das Kaliumbromid habe ich meistens eine Kleinigkeit zu niedrig gefunden. Rechnet man aber das gewogene Silberbromid nicht auf Kaliumbromid, sondern auf Brom aus, so liegt der hier beobachtete höchste Fehlbetrag, auf die Gesamtsubstanz bezogen, in den Grenzen der zulässigen Minusdifferenz von 0,2 %.[1]) Ich kann die eigentliche Ursache des unbedeutenden Fehlers zurzeit noch nicht angeben, da nachweislich keine Spur Brom bei dem Chlor bleibt und umgekehrt. Auch ist hier zu beachten, daß das Kaliumbromid hartnäckig Wasser eingeschlossen festhält und vor der Analyse gepulvert und bei 250° getrocknet werden muß, und daß es schwer ist, über ein absolut reines Präparat zu verfügen. Die Entstehung von Bromsäurespuren habe ich niemals nachweisen können, eher dürften minimale Mengen Brom durch den Kautschukkork der Hauptvorlage verloren gehen usw., aber erneute Versuche werden bald die sichere Vermeidung der vorläufig ja belanglosen Fehlerquelle erbringen. Das Analysenbeispiel Nr. 5 soll den Beweis bringen, daß die von mir festgestellten Lösungsverhältnisse gegenüber den Substanzmengen Allgemeingültigkeit besitzen, was bei den quantitativen Trennungsmethoden höchst selten der Fall ist.

Die Wasserstoffperoxydmethode ist einfach, glatt und rasch in ihrer Ausführung, und erfordert bei weitem nicht die Erfahrung und Übung der bislang nur den Dampfstrom benutzenden Methoden.[2]) Vereinfachungen der letzteren wie Ersatz der Wasserdämpfe durch den Kohlensäurestrom usw. sind ebenfalls im Gange, desgleichen noch einige Versuche mit Minimalmengen im Interesse der direkten Anwendung der

---

[1]) Josef Loczka: Über Mineralchemie in den „Annales Musei Nationalis Hungarici." Jahrgang 1907, S. 449, und Jannasch: Prakt. L. d. G.-A., II. Aufl., S. 443.

[2]) Jannasch: Prakt. Leitf. d. Gew.-Anal., II. Aufl., S. 339 u. 401.

neuen Methode für die quantitative Bestimmung von Jod und Brom neben Chlor in Mineralwässern und Salzsolen. Zweifellos gehört jetzt die Wasserstoffperoxydmethode mit zu den am sichersten und schnellsten zum Ziele führenden quantitativen Trennungsarten der Halogenide.

Nachtrag.

Gelegentlich der vielen von meinen Schülern und mir ausgeführten Halogenbestimmungen gelang mir nebenher eine hübsche und zugleich rationelle Manier, die in den Porzellantiegeln zusammengeschmolzenen Silberhalogenide wieder daraus zu entfernen. Sie besteht darin, daß man die Schmelzen mit etwa einem halben Gramm salzsaurem Hydroxylamin überschüttet, in einigen Kubikzentimetern heißem Wasser löst und nun überschüssige Natronlauge zufügt. Läßt man diese Mischung eine Zeitlang bedeckt stehen, so löst sich alsdann das dadurch gebildete metallische Silber leicht und vollständig ab. Man erhält so nicht durch Zinkchlorid und metallisches Blei verunreinigte Silberrückstände, wie bei dem alten Zinkverfahren. Besonders charakteristisch ist das Verhalten von geschmolzenem Silberjodid gegen alkalische Hydroxylaminlösung. Es färbt sich damit momentan dunkel und das Silber scheidet sich daraus rasch in Form einer schwarzen, voluminösen, schwammigen Masse ab. Man kann damit direkt Jodsilber vom Brom- und Chlorsilber unterscheiden, bei welch letzteren das metallische Silber in kompakter Form zurückbleibt. Auch liegt in diesem Verhalten ein treffliches Mittel, die Halogenide aus Flüssigkeiten wieder zu isolieren, in denen sie unmittelbar nach keiner der vorhandenen Methoden getrennt werden können, wie z. B. bei Gegenwart großer Mengen von Schwefelsäure + Salpetersäure + Essigsäure usf. Man wird in solchen Fällen alle drei mit Silberlösung wieder herausfällen, filtrieren, auswaschen, den Niederschlag in eine Porzellanschale geben (inkl. dem abgespritzten Filter), in alkalischer Flüssigkeit mit Hydroxylaminsulfat bezw. freiem Hydroxylamin reduzieren[1]) und nach vollendeter Umsetzung filtrieren. Jetzt kann das alkalische Filtrat auf das entsprechende Volumen zur nachträglichen Benutzung der Wasserstoffperoxydmethode usw. auf ein kleines Volumen gebracht werden.

Heidelberg, im März 1908.

---

[1]) S. auch Jannasch u. Jahn in den Ber. 38, 1586 (1905).

Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System;

von

M. J. Stritar und R. Fanto.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Die zur Aufklärung des Verlaufes der Fettverseifung im homogenen System von uns aufgenommene Untersuchung des bei der Einwirkung alkoholischer Lauge auf Glyceride sich vollziehenden Reaktionenkomplexes hatte zur Voraussetzung, daß hierbei in merklichem Maße Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Alkylester stattfinde. Durch die erfolgte Konstatierung des stufenartigen Verlaufes der Umesterung und die hierdurch bewirkte Komplikation — es wären nicht weniger als 15 Reaktionen zu berücksichtigen gewesen — erschien uns die weitere Verfolgung dieses Gedankens aussichtslos, und es unterblieb daher der Beweis für die Richtigkeit der Voraussetzung.

Da neuerdings Wegscheider[1]) auf diese Unterlassung hingewiesen und die Notwendigkeit der Beibringung rechnerischer Belege betont hat, geben wir diese nunmehr unter der nach den bisherigen Erfahrungen berechtigten Annahme, daß das von uns bereits[2]) erwähnte Geitel-Kremannsche Verhältnis[3]) der Verseifungsgeschwindigkeiten von Tri-, Di-, Monacin und Äthylester auch für alkoholische Lösungen seine Giltigkeit behält.

Als experimentelle Grundlage der anzustellenden Berechnungen soll Versuchsreihe 2 unserer II. Mitteilung[4]) dienen,

[1]) Wien. Mon. 29, 83 (1908).

[2]) Wien. Mon. 28, 383 flg. (1907).

[3]) Siehe auch J. Meyer, Z. f. Elektrochemie 13, 493 (1907) und Wegscheider, a. a. O. S. 102.

[4]) Ann. Chem. 351, 332 (1906).

weil hier schon nach $1^1/_3$ Min. ein homogenes System vorhanden war. Das verwendete Rüböl zeigte einen Glyceringehalt von 9,33 %; hieraus folgt das mittlere Verbindungsgewicht des Triacins zu 986, des Diacins zu 688, des Monacins zu 390; mittleres V. G. der Fettsäuren 316, des Fettsäureanions 315. Glyceringehalt des Diacins berechnet 13,4 %, des Monacins 23,6 %. Die Versuchstemperatur betrug 22°—23°.

10,0 g Öl, mit 5 ccm Kalilauge (aus 95 prozent. Weingeist) geschüttelt, klärten sich nach $1^1/_3$ Minuten. Nach 1 Minute waren 18,8, nach 2 Minuten 47,0, nach 3 Minuten 48,7 mg Hydroxylion verbraucht und 18,9, 48,1 und 60,2 % des Glycerins abgespalten, daher noch 81,1, 51,9 und 39,8 % in Form von Glyceriden vorhanden.

Bezeichnen wir die zur Zeit der Unterbrechung der Reaktion in Form von Tri-, Di-, Monacin und Ester vorhandenen, auf 100 g ursprüngliches Öl bezogenen Mengen Fettsäureanionen mit A_3, A_2, A_1 und A_0, so sind die auf die Esterkonzentration als Einheit bezogenen relativen Glyceridkonzentrationen $c_3 = A_3/A_0$, $c_2 = A_2/A_0$ und $c_1 = A_1/A_0$; die bezüglichen relativen Verseifungsgeschwindigkeiten verhalten sich dann: $v_3 : v_2 : v_1 : v_0 = 3c_3 : 2c_2 : c_1 : 1$, welche Proportion den Anteil der verschiedenen Bestandteile an der Seifenbildung bestimmt.

Die Zusammensetzung des Glyceridestergemisches zur Zeit der Unterbrechung kann allerdings nicht angegeben werden, da damals weder Ester noch Glyceride bestimmt wurden; doch beweisen unsere späteren, in der III. und IV. Mitteilung[1]) beschriebenen Versuche, daß der durchschnittliche Glyceringehalt der Glyceride sich zwischen dem von Triacin und von Diacin hält.

Zunächst wollen wir die für die Glyceridverseifung ungünstigste Annahme machen, daß zur Zeit der Unterbrechung nur Diacin neben Ester vorhanden sei; auf die möglichen Isomeren nehmen wir, als in diesem Falle belanglos, keine Rücksicht.

Die Menge des Diacins nach 1, 2, 3 Min. ergibt sich zu $81{,}1 \times 9{,}33 : 13{,}4 = 81{,}1 \times 0{,}696 = 56{,}5$, $51{,}9 \times 0{,}696 = 36{,}1$ und $39{,}8 \times 0{,}696 = 27{,}7$ g. Hieraus folgt A_2 (= vorhandenes

[1]) Wien. Mon. 28, 383 (1907), u. Sitz.-Ber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. CXVII. Abt. II b 69 (1908); das entsprechende Heft der Wien. Mon. ist noch nicht erschienen.

Diacin × doppeltes Verbindungsgewicht des Anions : Verb.-Gew. des Diacins) zu 51,7, 33,1 und 25,4 g. Verseift waren, aus dem Hydroxylverbrauch berechnet, 3,5, 8,7 und 9,0 g Anion. Der Rest der Anionen ist als Ester vorhanden. Da das ursprüngliche Öl 95,8 g Anion enthielt, ergeben sich die folgenden Zahlen:

nach	1	2	3 Min.
A_2	51,7	33,1	25,4 g
A_0	40,6	54,0	61,4 g
c_2	1,27	0,61	0,41
v_2	2,54	1,22	0,82

Der mittlere „Verteilungsquotient" für die zweite Minute, während der das System größtenteils homogen war, folgt hieraus zu $^1/_2(2{,}54 + 1{,}22) = 1{,}88$, für die dritte Minute zu $^1/_2(1{,}22 + 0{,}82) = 1{,}02$.

In der zweiten Minute wird also fast doppelt so viel Glycerid als Ester verseift, in der dritten halten sich Glycerid- und Esterverseifung so ziemlich die Wage.

Den gleichen Glyceringehalt wie die oben berechnete Menge Diacin zeigt aber auch ein Gemenge aus x g Triacin und $(p-x)$ g Monacin, wenn x der Gleichung

$$a\,x + c\,(p - x) = b\,p$$

genügt, d. h. $x = p\,(c - b) : (c - a)$ ist. Es bedeutet p das Gewicht des Diacins, a den Glyceringehalt des Triacins, b des Diacins, c des Monacins. Aus der Formel ergeben sich die entsprechenden Mengen der Acine, Anionen, Konzentrationen und Geschwindigkeiten:

nach	1	2	3 Min.
Triacin	40,3	25,8	19,8 g
Monacin	16,2	10,3	7,9 g
A_3	38,6	24,7	18,9 g
A_1	13,1	8,3	6,4 g
A_0	40,6	54,0	61,4 g
c_3	0,95	0,46	0,31
$v_1 = c$	0,32	0,15	0,10
$v_3 = 3c_3$	2,85	1,38	0,93
$v_1 + v_3$	3,17	1,53	1,03

Der mittlere Verteilungsquotient für die zweite Minute ist daher $^1/_2(3{,}17 + 1{,}53) = 2{,}35$, für die dritte Minute $^1/_2(1{,}53 + 1{,}03) = 1{,}28$.

Die Glyceridverseifung ist also in diesem Falle der Esterverseifung durchwegs bedeutend überlegen.

Da die beiden behandelten Fälle die möglichst ungünstigen darstellen, halten wir den Beweis für die Richtigkeit unserer Voraussetzung für erbracht. Selbstverständlich wird die Zeit, in der die Konzentration und damit die Verseifungsgeschwindigkeit der Glyceride merklich ist, kürzer, wenn man mehr Kali oder wasserärmeren Weingeist verwendet; gleichzeitig wird die Umesterung gewaltig beschleunigt. Dieser Umstand hat offenbar Kremann veranlaßt, von ihr als von einer momentan verlaufenden Reaktion zu sprechen, so z. B. Wien. Mon. 27, 795 (1906), wo er sich, und zwar ohne einschränkende Bemerkung bezüglich Alkalikonzentration, Temperatur usw. folgendermaßen äußert: „Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung kann eine Entscheidung überhaupt nicht getroffen werden, da die Abspaltung der Acetylgruppen katalytisch mit unmeßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so daß hier eine Untersuchung über stufenweise oder nicht stufenweise Abspaltung aussichtslos und schließlich auch belanglos ist."

Wir fanden uns daher bewogen, darauf hinzuweisen[1]), daß der Prozeß bei niedriger Alkalikonzentration meßbar verläuft, und führten als Beweis die Beobachtung an, daß dies bei Triacetin schon bei etwa 3% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge Natron zutrifft. Durch Fußnote 4 schien uns diese Stelle als Kremanns 25°-Versuch (S. 788) betreffend, hinlänglich gekennzeichnet und eine Verwechslung mit dem auf S. 787 beschriebenen 60°-Versuch ausgeschlossen, eine Temperaturangabe deshalb überflüssig.

Kremann[2]) meint nun, sein Triacetinversuch sei von uns angestellt worden und findet einen Widerspruch zwischen „unserem" und seinem Versuch bei 60°: „die Herren Stritar und Fanto bemerken, daß bei Anwendung von 3% Natriumhydroxyd der Prozeß meßbar langsam und nicht, wie ich fand, momentan verläuft" (S. 27), nicht ohne gleich darauf hervorzuheben, er „habe ja II. unter den Versuchen bei 25° die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung von zirka 3% auch

[1]) Wien. Mon. 28, 383 (1907).
[2]) Wien. Mon. 29, 23 (1908).

gemessen." Hätte er sich die Mühe genommen, die angezogene Stelle auf S. 788 nachzuschlagen, so würde er sofort erkannt haben, daß wir seinen bei 25° angestellten Versuch im Auge hatten und demnach ein grundsätzlicher Widerspruch zwischen seinem Triacetin- und unserem Rübölversuch[1]) nicht besteht; wir haben damals die Versuchstemperatur (22°—23°) nicht angegeben, da bei der Gegenüberstellung beider Versuche Gleichheit oder Ähnlichkeit der Temperatur eine selbstverständliche Voraussetzung bildet.

Zu Beginn unserer dritten Mitteilung haben wir auf einen Widerspruch zwischen unserer und Kremanns Auffassung mit den Worten hingewiesen, daß nach der letzteren „eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen ist."

Dem gegenüber hebt Kremann[2]) — mit Recht — hervor, er habe sich nirgendwo dahin ausgesprochen, daß eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen sei" (S. 27); in der Tat spricht er über die Möglichkeit dieser Reaktion selbst dort nicht, wo er sie nach unserem Dafürhalten unbedingt hätte berücksichtigen müssen, z. B.[3]): „Ich studierte daher die Essigesterabspaltung aus Triacetin durch kleine Mengen NaOH bei 25°, bei welcher Temperatur wegen der geringen Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats anzunehmen war, daß innerhalb eines Zeitintervalles von 30 Minuten bis einer Stunde die Menge und damit die Wirkung des als Katalysator wirkenden Natriumhydroxyds annähernd konstant bleiben würde."

Nun verläuft nach Kremanns eigenen Untersuchungen[4]) die Verseifung des Triacetins ceteris paribus mindestens dreimal so schnell wie die des Äthylacetats; da ferner die Konzentration des ersten Stoffes[5]) während der ersten Hälfte der

[1]) Den wir hier (S. 36) kurz beschrieben haben.
[2]) A. a. O.
[3]) Wien. Mon. 26, 788 (1905).
[4]) Wien. Mon. 27, 610 (1906).
[5]) Genau genommen: die Summe der Konzentrationen der Acine, da die Reaktion stufenweise verläuft; vergl. auch die vorstehende Berechnung.

Reaktion größer ist, als die des zweiten, und auch später noch eine gewisse Zeitlang von gleicher Größenordnung wie diese würde die Konzentration des Natriumhydroxydes durch einen keineswegs unbeträchtlichen Zeitraum von etwa stattfindender Acetinverseifung in höherem Maße beeinflußt werden, als von der Essigätherverseifung.

Kremann berücksichtigt also den Einfluß der langsamer verlaufenden Reaktion, während er von der rascher verlaufenden überhaupt nicht spricht. Dies kann nur so gedeutet werden, daß er damals entweder die Möglichkeit der Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester für ausgeschlossen gehalten oder an sie ganz einfach nicht gedacht hat. Durch seine Richtigstellung über seine wahre Anschauung belehrt und gezwungen, die erste Erklärungsweise als nicht zutreffend aufzugeben, müssen wir der nun einzig möglichen zweiten zuneigen. Hieran ändert es nichts, wenn Kremann in seiner letzten Mitteilung die Möglichkeit der Glyceridverseifung wiederum außer acht läßt.

Im dritten Abschnitte bringt er unter dem Titel: „Über den Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols auf die Reaktion der katalytischen Esterumsetzung bei 60°“ eine Reihe von Versuchen, aus denen sich eine Beschleunigung der Verseifung mit wachsendem Wassergehalt ergibt. Er mischt gleiche Raumteile von Triacetinlösungen in verschieden starkem Weingeist mit gleichen Mengen absolut alkoholischer Lauge und findet nach einer Minute mit steigendem Wassergehalt stark abnehmende Quantitäten Essigäther vor. Wenn nun auch die Richtigkeit seiner Folgerung, daß die Esterverseifung mit steigendem Wassergehalt rasch an Umfang zunehme, nicht bestritten werden soll, so geht es doch nicht an, den Fehlbetrag an Äthylacetat ausschließlich auf beschleunigte Esterverseifung zurückzuführen.

Zunächst ist die Annahme, daß nach einer Minute die „maximale Menge bildbaren Äthylacetats sich gebildet hat,“ durch Kremanns Versuche, soweit sie uns bekannt geworden sind, nur hinsichtlich absolut alkoholischer Lösungen gerechtfertigt; daß sie für wasserhaltigen Weingeist gleichfalls zutreffe, ist vorläufig nicht bewiesen, und verträgt sich nicht gut

mit Kremanns früherer Anschauung[1]) von der katalytischen Wirkung des Äthylats auf derartige Reaktionen, da dessen Konzentration mit steigendem Wassergehalt sinkt. Hiermit ist natürlich ein entsprechend langsamerer Verlauf der Umesterung verknüpft, wie sich sehr deutlich aus den Versuchen 7—10 unserer vierten Mitteilung[2]) ergibt.

Mit einer durch höheren Wassergehalt allein verursachten Verzögerung der Umesterung — also unter sonst gleichen Umständen — ist aber eine Beschleunigung der Glyceridverseifung zwangläufig verbunden, da dann mehr Acylgruppen in Form des weit leichter verseifbaren Tri- und Diacins vorliegen, so daß zum Schlusse trotz der zurückgebliebenen Umesterung von ihnen nur noch wenig vorhanden ist. Der Abgang an Ester erklärt sich dann nur zum Teile durch die Beschleunigung der Esterverseifung, im übrigen aber dadurch, daß sich eben weniger Ester gebildet hat.

---

[1]) Wien. Mon. 26, 786 (1905); an anderen Stellen spricht Kremann allgemeiner von der katalytischen Wirkung des Alkalis, neuestens von der der Hydroxylionen; wir haben seiner Zeit (Ann. Chem. 351, 332 [1906]) diese Frage ausdrücklich als eine noch zu lösende bezeichnet.

[2]) A. a. O. S. 83.

Phellandren aus dem Wasserfenchelöl;

von

J. Kondakow.

(Mittteilung aus dem Laboratorium des pharmazeutischen Instituts zu Dorpat.)

In unseren vorhergegangenen Mitteilungen[1]) war darauf hingewiesen, daß das sogenannte natürliche Phellandren aus *Phellandrium aquaticum*, entgegen den herrschenden Anschauungen, nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von Pinen und Phellandren besteht. Bei weiterer Prüfung dieser Ergebnisse erwies sich, daß das Pinen im Phellandren wenigstens bis zu 20% enthalten ist. Aus ihm entsteht beim Behandeln des natürlichen Phellandrens mit Chlorwasserstoff in Äther- oder Essigsäurelösung rechts-Bornylchlorid vom Schmelzpunkt 124°—125° und das Dipentendichlorhydrat von der Schmelztemperatur 49°—50°. Nach dem Trennen dieser beiden kristallinischen Verbindungen, soweit es möglich war, verbleibt ein nicht kristallisierendes Gemenge von Chlorwasserstoffverbindungen zurück; nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge gibt dieses Gemenge den Campher von Kindt und einen Kohlenwasserstoff. Dieser Kohlenwasserstoff enthielt eine gewisse Menge Dipenten, da aus ihm eine kleine Menge kristallinisches Tetrabromid dargestellt werden konnte.

Zur völligen Charakteristik der flüssigen Chlorprodukte und des aus ihnen entstehenden Kohlenwasserstoffs einerseits und zur weiteren Aufklärung der Eigenschaften des natürlichen Phellandrens andererseits waren diese Ergebnisse nicht genügend, daher wurden diese Chlorverbindungen von neuem untersucht. Sie wurden zu diesem Zwecke mit wäßrigem Alkohol nach Flawitzy und Tilden behandelt. Nach 8 Monaten wurden 60% der nicht zerlegten Chloride und eine saure Wasser-

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 294 (1903); 72, 193 (1905); 75, 141 (1907).

alkohollösung zurückerhalten. Diese beständigen Chlorprodukte bestehen hauptsächlich aus Dichloriden mit einer Beimengung von Bornylchlorid; sie gingen bei 10 mm bei 90°—120° über. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade wurde ein Gemenge von Bornylchlorid mit Kohlenwasserstoff erhalten, dieser siedete bei 176°—183°; $\alpha_D = 0$; $n_D = 1{,}47877$; $d_{15} = 0{,}848$. Dieser Kohlenwasserstoff liefert ein flüssiges Nitrit und gibt kein festes Tetrabromid. Das nicht dabei zerlegte Chlorprodukt, welches zum größten Teil aus dem noch nicht untersuchten Kindtschen Campher besteht, welcher beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge bei 185° hauptsächlich Camphen gibt.

Aus der sauren Wasseralkohollösung wurde zunächst nur ein Terpinhydrat mit der Schmelztemperatur 117° erhalten. Beim Behandeln derselben Chlorprodukte mit feuchtem Silberoxyd, um die isomerisierende Wirkung der Säuren auf das Terpinhydrat zu vermeiden, wurde ein Terpinhydrat erhalten, welches aus Wasser-Methylalkohollösung in langen Nadeln kristallisiert, und wenn auch seinem Äußeren nach nicht dem cis-Terpinhydrat ähnlich, so doch seiner Schmelztemperatur 117° nach mit ihm identisch war. Außer dem Terpin wurde auch hier gleichfalls der flüssige Kohlenwasserstoff und das feste Chlorprodukt erhalten.

Die zweite Versuchsreihe mit demselben natürlichen Phellandren wurde ausgeführt, um nur das Monochlorhydrat zu gewinnen. Dazu wurde der Kohlenwasserstoff mit trockenem Chlorwasserstoff in Schwefelkohlenstofflösung behandelt, wie es früher Berthelot[1]), Flawitzky[2]) und letzterer Zeit Wallach und Semmler taten. Dabei wurde ein fast reines Monochlorhydrat mit folgenden Eigenschaften erhalten: Siedetemperatur bei 10 mm 76°—90°; $d_{15} = 0{,}9506$; $n_D = 1{,}48362$; $\alpha_D = +6°$, außerdem war noch eine sehr geringe Menge mit der Siedetemperatur 90°—120° entstanden. Der erste vorwiegende Teil der Chlorprodukte, der, wie es sich erwies, aus einem Gemenge von Bornylchlorid mit einem ungesättigten

---

[1]) Ann. de chim. et de pbysique [3] 37, 225 (1853).

[2]) Über einige Eigenschaften der Terpene und ihrer Derivate. Kasan 1880. Dissertation. S. 95.

Monochlorhydrat bestand, wurde in zweifacher Weise bearbeitet, einmal mit feuchtem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit der Absicht, um den, dem Chlorid entsprechenden Alkohol zu erhalten, dann zweitens mit schwacher alkoholischer Kalilauge, um nach Möglichkeit nur das ungesättigte Monochlorhydrat zu zerlegen. In beiden Fällen wird ein Kohlenwasserstoff mit einer Beimengung von Haloid- und Sauerstoffverbindungen erhalten. Der Kohlenwasserstoff, welcher nach dem ersten Verfahren (Ag_2O) gewonnen war, siedete vor der Behandlung mit metallischem Natrium bei 171°—182°, nach wiederholtem Destillieren über metallisches Natrium, um die Spuren von Chloriden zu zerlegen, besaß er folgende Eigenschaften: Siedetemperatur 167°—180°; $n_D = 1{,}47761$; $d_{15} = 0{,}848$; $(\alpha)_D = +1{,}57°$. Der Kohlenwasserstoff, der im zweiten Falle erhalten wurde, siedete bei 167°—179°; $n_D = 1{,}47635$; $d_{15} = 0{,}8570$; $(\alpha)_D = +4{,}39°$. Daraus folgt, daß der Kohlenwasserstoff sowohl in dem einen als auch in dem andern Falle eine gewisse Menge Camphen enthielt, welcher die Siedetemperatur des anderen Kohlenwasserstoffs herabdrückt und sein Drehungsvermögen bewirkt. Der unzerlegte Teil, welcher mit Bornylchlorid angereichert ist, hat ein größeres Drehungsvermögen, $\alpha_D = +7°$, als das Ausgangsmonochlorhydrat. Dieser Rest gab nach endgültigem Zerlegen mit starker alkoholischer Kalilauge bei 185° wiederum ein Gemenge von Camphen mit hochsiedendem Kohlenwasserstoff, außer einer sehr geringen Menge einer sauerstoffhaltigen Verbindung von der Siedetemperatur 210°—216° mit dem Geruch nach Terpineol.

Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß das natürliche Phellandren, welches aus Pinen und Phellandren besteht, beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln rechts-Bornylchlorid gibt mit oder ohne Beimengung von Dipentendichlorhydrat, welches auf Kosten des ersteren Kohlenwasserstoffs entsteht, und das ungesättigte Monochlorhydrat mit oder ohne Beimengung flüssiger Dichlorhydrate, welche aus dem zweiten entstehen. Aus dem ungesättigten Monochlorhydrat und dem beständigen flüssigen Dichlorhydrat wird ein optisch inaktiver Kohlenwasserstoff von der Siedetemperatur bei 177°—182° erhalten, welcher möglicherweise Spuren von Camphen und Dipenten enthielt. Dieser Kohlenwasserstoff

verharzt an der Luft recht rasch, gibt ein flüssiges Nitrit, flüssiges Bromprodukt und flüssige Dichlorhydrate. Auf solche Weise führte unsere Absicht, durch das β-Phellandren zum Orthophellandren oder Terpinen zu gelangen, nicht zum gewünschten Resultat, da zur richtigen Beurteilung des Baues des erhaltenen Kohlenwasserstoffs die angeführten Ergebnisse selbstverständlich nicht genügen. Jedoch können folgende Vermutungen schon jetzt ausgesprochen werden. Das rechts-Pinen, welches im Phellandren des Wasserfenchelöls von der Siedetemperatur 59° bei 10 mm $n_D = 1{,}48708$; $d_{15} = 0{,}857$; $(\alpha)_D = +14°33'$ enthalten ist, gibt rechts-Bornylchlorid mit bedeutendem Drehungsvermögen $(\alpha)_{D17,5} = +28{,}3°$. Da die Chlorhydrate des Pinens, wie aus den Literaturangaben ersichtlich, ein kleineres spez. Drehungsvermögen haben, als der Kohlenwasserstoff selbst, unter anderem das Pinen mit

$(\alpha)_D =$	$+36{,}3°$	ein Chlorhydrat von $(\alpha)_D =$	$+29{,}8°$
	$+32{,}45°$		$+24{,}52°$
	$+45{,}04°$		$+31{,}23°$

geben, so kann man folgern, daß das im Phellandren enthaltene Pinen kein geringeres Drehungsvermögen als 35° besitzt. Daraus folgt weiter, daß das Phellandren, welches nicht ein solches Pinen enthält, höher als bei 173° sieden muß, sein spez. Gewicht kleiner als 0,858 und es optisch inaktiv sein wird. Das Pseudo- oder β-Phellandren, welches im Wasserfenchelöl angenommen wird, kann bei der Addition eines Moleküls Chlorwasserstoffsäure ein Monochlorhydrat von verschiedenem Bau geben. Wenn man sich an die neuesten zweifelhaften Annahmen von Wallach und Semmler anschließt, daß die semicyclische Bindung schwieriger reagiert als die Doppelbindung, welche sich im Ringe und in der Seitenkette befindet, so müßte bei dem aus dem β-Phellandren entstehenden Monochlorhydrat, welches, wie ersichtlich, leicht Chlorwasserstoff nicht nur unter Einwirkung von alkoholischem Kali, sondern sogar durch Ag_2O abspaltet, entweder Pseudophellandren oder Pseudoterpinen zurückentstehen. Da andererseits scheinbar aus dem flüssigen Chlorhydrat derselbe Kohlenwasserstoff zurückerhalten wird, wie aus dem ungesättigten Monochlorhydrat, so muß man auch hier dieselben Kohlenwasserstoffe erwarten. Selbstverständlich kann man aus dem Dichlorhydrat noch die Entstehung des

α-Phellandrens, Orthoterpinen oder Terpinolen, außer anderen theoretisch möglichen Kohlenwasserstoffen erwarten. Vielleicht wird außer einem solchen Gemenge von Kohlenwasserstoffen, der eine oder andere derselben aus dem flüssigen Dichlorhydrat, welches aus dem Dichlorhydrat $\Delta_{1,4}$ oder $\Delta_{1,3}$ oder $\Delta_{1,2}$ besteht, erhalten, aber von so ähnlichen Eigenschaften mit dem ersten Gemenge von Kohlenwasserstoffen, daß man sie voneinander nach ihren physikalischen Eigenschaften allein nicht unterscheiden kann. Eins jedoch ist augenfällig, daß dieser Kohlenwasserstoff sehr nahe dem synthetischen Phellandren aus dem Carvomenthendibromid steht und von diesem sich nur dadurch unterscheidet, daß er kein festes Nitrit bildet. Wenn weiter durch das Pinen, welches im Phellandren von obengenannter Herkunft enthalten ist, das Drehungsvermögen bedingt wird, so ist das Phellandren selbst optisch inaktiv. Wenn dieses der Fall ist, so fragt es sich, ob das β-Phellandren die Konstitution besitzt, welche ihm jetzt zugeschrieben wird. Was hat weiter Semmler für ein Carvomenthen bei der Reduktion von Pseudophellandren erhalten? Wie kommt es, daß weder er noch Wallach bei der Reduktion und Oxydation des β-Phellandrens die Gegenwart von Pinen konstatiert hat?

Dann muß noch bemerkt werden, daß das Carvomenthen von Semmler aus dem β-Phellandren und Chlorwasserstofflimonen seinen Eigenschaften nach nicht ganz dem Carvomenthen aus dem Sabinenmonochlorhydrat entspricht.

Zur Aufklärung der angeführten Fragen wird eine allseitige Untersuchung des α- und β-Phellandrens ausgeführt.

Dorpat, den 16. April 1908.

Über die Vereinigung von Benzilsäure mit Aminen;

von

Hans von Liebig.

(Vorläufige Mitteilung aus der chemischen Arbeitsstätte der Universität Gießen.)

In ähnlicher Weise wie sich Benzilsäure mit Phenolen durch einfaches Zusammenschmelzen zu Tritansäuren vereinigen läßt[1]), treten auch Amine mit Benzilsäure bei Temperaturen von 180°—200° zusammen, doch geht hierbei die Vereinigung teilweise zu höher molekularen Verbindungen weiter. Aus Anilin und Benzilsäure wurde ein in Soda unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher, aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 176° kristallisierender Körper erhalten, der seiner Analyse nach die Zusammensetzung $C_{60}H_{49}O_5N_3$ besitzt (drei Moleküle Amidotritansäure, $C_{20}H_{17}O_2N_3$, weniger ein Wasser). Er zeigt eine sehr charakteristische Reaktion; löst man ihn in starker Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe zuerst tief braunrot, nach ganz kurzer Zeit hellt sich die Farbe aber bis zu einem schwachen Gelbbraun auf.

0,0978 g Substanz gaben 0,2876 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.
0,1367 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 14° und 719 mm.

	Berechnet für $C_{60}H_{49}O_5N_3$:	Gefunden:
C	80,80	80,20 %
H	5,49	5,82 „
N	4,71	5,48 „.

o-Toluidin gibt drei in Soda unlösliche Körper, einen in Alkohol sehr leicht löslichen Körper vom Schmelzp. 185° (feine Nadeln aus Alkohol), einen im kochenden Alkohol zuerst löslichen, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol aber kaum mehr löslichen Körper (feine Nadeln aus Benzol vom Schmelzpunkt 208°) und einen von vorneherein auch in kochendem Alkohol nicht löslichen Körper vom Schmelzp. 278° (feine

[1]) Ann. Chem. 360, 244 (1908); Ber. 41, 1645 (1908).

Nadeln aus Benzol). Der erste entspricht seinem Verhalten und der Zusammensetzung nach ganz dem Anilinkörper; er färbt starke Schwefelsäure zunächst tief violettbraun; alsbald hellt die Farbe auf.

0,1044 g Substanz gaben 0,3096 g CO_2 und 0,0545 g H_2O.
0,1372 g Substanz gaben 5,6 ccm N bei 18° und 716 mm.

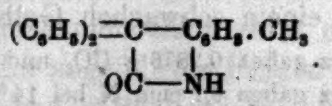
	Berechnet für $C_{63}H_{55}O_5N_3 = (C_{21}H_{19}O_2N)_3 - H_2O$:	Gefunden:
C	81,08	80,87 %
H	5,89	5,80 „
N	4,50	4,50 „.

Die Zusammensetzung des zweiten kann durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser und einem Molekül Ammoniak aus drei Molekülen Amidomethyltritansäure entstanden gedacht werden. Der Körper färbt sich mit starker Schwefelsäure zitronengelb.

0,1303 g Substanz gaben 0,4102 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
0,1446 g Substanz gaben 4,5 ccm N bei 18° und 716 mm.

	Berechnet für $C_{63}H_{48}O_3N_2(3C_{21}H_{19}O_2N - 3H_2O - NH_3)$:	Gefunden:
C	85,90	85,95 %
H	5,45	5,51 „
N	3,18	3,48 „.

In dem dritten Körper dürfte das Laktam der 2-Amido-3-methyltritansäure vorliegen. Es färbt sich mit starker Schwefelsäure schwach gelb.



0,1232 g Substanz gaben 0,3819 g CO_2 und 0,0636 g H_2O.
0,0808 g Substanz gaben 3,4 ccm N bei 18° und 718 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}ON$:	Gefunden:
C	84,28	84,54 %
H	5,69	5,73 „
N	4,61	4,66 „.

Über die Reduktion von Phenylhydrazonen in alkalischer Lösung;

von

Oskar Schlenk.

Eine Notiz in der Chemikerzeitung (1908, S. 290) über Darstellung von symmetrischem Benzylphenylhydrazin durch G. Pontio und E. Valenta veranlaßt mich, über eine Arbeit kurz zu berichten, in welcher die gleiche Verbindung auf anderem Wege erhalten wurde. Sie wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Prof. J. Thiele bereits vor einer Reihe von Jahren im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.[1])

Bei der Reduktion von Benzalhydrazinisobuttersäure fand C. Frank[2]), daß mit Natriumamalgam in sauerer Lösung Spaltung eintrat, daß aber in alkalischer Lösung in sehr glatter Weise Benzylhydrazinisobuttersäure entstand. Diese Erfahrung sollte auf einfachere Hydrazone angewendet werden. Bei der Reduktion von Phenylhydrazonen mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung tritt nach Tafel[3]) Spaltung in Anilin und eine dem verwendeten Aldehyd oder Keton entsprechende Amidoverbindung ein, z. B.

$$C_6H_5-CH=N-NH-C_6H_5 + 4H = C_6H_5-CH_2-NH_2 + NH_2-C_6H_5.$$

In alkalischer Lösung verläuft die Reaktion tatsächlich anders, es gelingt nämlich, als Zwischenprodukt der Reduktion symmetrisch substituierte Phenylhydrazinverbindungen zu isolieren, z. B.

$$C_6H_5-CH=N-NH-C_6H_5 + 2H = C_6H_5-CH_2-NH-NH-C_6H_5.$$

Diese Reaktion ist nicht so vielseitig verwendbar, wie die von Tafel gefundene; sie gelang nur bei Phenylhydrazonen aus aromatischen Aldehyden, nicht mit solchen aus aliphatischen

---

[1]) Dissertation, München 1900.

[2]) Dissertation, München 1898.

[3]) Ber. **19**, 1925 (1886); **22**, 1854 (1889).

oder aus Ketonen. Besonders glatt verläuft sie bei Benzaldehydphenylhydrazon, welches dadurch in symmetrisches (β)-Benzylphenylhydrazin übergeführt wird. Diese Verbindung vermuteten zuerst A. Michaelis und H. Hermens[1]) als Spaltungsprodukt von Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure erhalten zu haben, ohne sie aber näher zu untersuchen. W. Schlömann[2]) beschreibt sie als Reaktionsprodukt von Phenylhydrazin mit Benzylchlorid bei langem Erhitzen auf 160° als einen gut kristallisierten Körper vom Schmelzp. 155°. Das von mir aus Benzaldehydphenylhydrazon gewonnene Reduktionsprodukt ist ganz verschieden von dieser Verbindung, auch Ponzio und Valenta können die Beobachtungen Schlömanns nicht bestätigen. Nach dem angegebenen Schmelzp. 155° scheint das Produkt Benzaldehydphenylhydrazon gewesen zu sein, das aus intermediär gebildetem Benzylphenylhydrazin entstanden sein kann.

Alkalische Reduktion des Benzaldehydphenylhydrazons.

50 g Benzaldehydphenylhydrazon werden in einem tubulierten Kolben, der mit Rückflußkühler und Rohr zum Eintragen des Amalgams versehen ist, in 600 ccm Alkohol (96prozent.) durch Erhitzen aufgelöst und mittels eines am Ende erweiterten Rohres durch den Tubus ein langsamer Kohlensäurestrom eingeleitet. In die kochende Lösung trägt man im Laufe von 12—15 Stunden 850 g Natriumamalgam (3prozent.)[3]) in Teilen von ungefähr 100 g ein, bis eine Probe in verdünnter Säure klar löslich ist. Dann gießt man die Flüssigkeit von dem Quecksilber ab in einen Kolben und vertreibt aus der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung durch einen Dampfstrom den größten Teil des Alkohols. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit, aus der sich ein helles Öl abscheidet, wird ausgeäthert; aus der filtrierten Ätherlösung fällt Salzsäure einen dicken Brei von Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins, mit wenig Anilinsalz verunreinigt. Die Reinigung geschieht durch Auswaschen des abgesaugten Niederschlages mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorkalkreaktion. Da man aus dem Waschwasser das mit aufgelöste Chlorhydrat der darzustellenden Base durch starke Salzsäure ausfällen kann, entsteht auf diese Weise kein Verlust und die Ausbeute an reinem Chlorid beträgt 80—85 % der Theorie.

---

[1]) Ber. 26, 679 (1893).

[2]) Ber. 26, 1022 (1893).

[3]) Auch bei den folgenden Reduktionen wurde immer dreiprozent. Amalgam verwendet.

β-Benzylphenylhydrazin,
$C_6H_5—CH_2—NH—NH—C_6H_5$.

Die freie Base erhält man aus dem Chlorhydrat, indem man dasselbe im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge übergießt und mit Petroläther (bei größeren Mengen mit Äther gemischt) ausschüttelt, das Lösungsmittel zum größeren Teile abdestilliert und den Rest im Exsikkator an der Luftpumpe langsam abdunstet. Die Base scheidet sich in großen farblosen, flachen Rhomboedern aus. Sie schmilzt bei 35°, siedet unter Zersetzung bei ungefähr 290° und ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen, Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert.

0,1953 g gaben 0,5639 g CO_2 und 0,1275 g H_2O.
0,2384 g gaben 30,0 ccm N bei 11° und 725,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	78,79	78,74 %
H	7,07	7,24 „
N	14,14	14,33 „.

An der Luft verwandeln sich die Kristalle bald, besonders in hellem Licht, in eine gelbliche, halbflüssige Masse, aus welcher am folgenden Tage Benzaldehydphenylhydrazon auskristallisiert. Im Vakuum kann man das Hydrazin, vor Lichtwirkung geschützt, einige Tage lang unverändert aufbewahren.

Salze des β-Benzylphenylhydrazins.

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, fast unlöslich in konzentrierter Salzsäure. Es kristallisiert aus Wasser in dünnen weißen Blättchen mit dem Schmelzp. 205°. Bei längerem Erhitzen der wäßrigen Lösung trübt sich dieselbe durch Ausscheidung eines Teiles der Base.

0,1707 g gaben 18,4 ccm N bei 12° und 723 mm Druck.
0,1885 g gaben 0,1144 g AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$, HCl:	Gefunden:
N	11,94	12,09 %
Cl	15,13	15,06 „.

Das saure Oxalat wird erhalten, indem man die ätherische Lösung der Base in eine alkoholische Lösung von überschüssiger Oxalsäure eingießt. Der Niederschlag spaltet beim

Umkristallisieren leicht Oxalsäure ab, wodurch der Schmelzpunkt sinkt. Das reine, saure Oxalat schmilzt bei 190°.

0,1843 g gaben 0,4232 g CO_2 und 0,0947 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden:
C	62,50	62,62 %
H	5,55	5,71 „ .

Das essigsaure Salz dissoziiert beim Kochen mit Wasser beinahe vollständig.

Oxydation des β-Benzylphenylhydrazins.

Wider Erwarten gelang es nicht, durch Oxydation der Hydrazoverbindung zu einem gemischten Azokörper zu gelangen, sondern es wurde immer Benzaldehydphenylhydrazon gebildet. Als Oxydationsmittel wurden angewendet Quecksilberoxyd, Eisenchlorid, Chromsäure, Permanganat, Sublimat, Amylnitrit, alle unter verschiedenen Versuchsbedingungen, aber ohne den gewünschten Erfolg. Die Lösungen wurden gewöhnlich gelbrot durch Bildung von Tetrazon[1]), welches bei längerer Einwirkung von Quecksilberoxyd isoliert werden konnte.

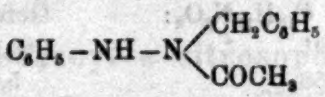
Reduktion des β-Benzylphenylhydrazins.

2 g Base wurden in Alkohol gelöst und nach Zugabe von Eisessig bei ungefähr 40° 80 g Natriumamalgam langsam eingetragen. Hierauf wurde der Alkohol mit Wasserdampf vertrieben, dann aus der alkalisch gemachten Lösung die gebildeten Basen überdestilliert. Das genau neutralisierte Destillat wurde eingeengt, von Anilin (Chlorkalkreaktion) durch Äther befreit und eingedampft. Der Rückstand gab beim Umkristallisieren aus Alkohol breite Blättchen von Benzylaminchlorhydrat mit dem Schmelzp. 244°. Mit Platinchlorid entstand daraus das charakteristische Platindoppelsalz mit dem Schmelzp. 212°. Das symmetrisch substituierte Phenylhydrazin erwies sich durch die Reduktionsprodukte als wirkliches Zwischenprodukt bei der Hydrazonspaltung nach Tafel. E. Fischer[2]) hat in analoger Weise das β-Äthylphenyl-

[1]) v. Pechmann, Ber. 26, 1054 (1893).
[2]) Ann. Chem. 199, 325 (1879).

hydrazin durch Zinkstaub und Essigsäure in Anilin und Äthylamin zerlegt. Bemerkenswerter Weise gibt er dabei an, daß diese Reaktion nur in saurer Lösung erfolge. Also auch hier hat sich ein Unterschied zwischen saurer und alkalischer Reduktion bemerkbar gemacht.

β-Benzylacetylphenylhydrazin,



12 g β-Benzylphenylhydrazin werden langsam in eine gekühlte Lösung von 0,5 g Chlorzink in 15 ccm Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei dafür gesorgt ist, daß die Temperatur unter 10° bleibt, weil sonst Verschmierung eintritt. Nach erfolgter Lösung läßt man die Mischung kurze Zeit stehen, gießt sie dann in Wasser und scheidet die Acetylverbindung durch Schütteln aus. Dieselbe kristallisiert aus hochsiedendem Ligroin in breiten, rosettenförmig vereinigten Prismen, die bei 91° schmelzen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

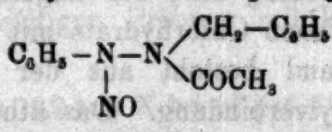
0,1859 g gaben 19,8 ccm N bei 12° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N	11,66	11,88 %.

Die Acetylverbindung ist leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Säuren und Alkalien, reduziert Fehlingsche Lösung erst bei längerem Kochen, d. h. nach Abspaltung der Acetylgruppe.

Eine Diacetylverbindung konnte weder durch Erwärmen der Base mit Anhydridschwefelsäure, noch beim Kochen mit Anhydrid allein oder durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Pyridinlösung erhalten werden.

β-Benzylacetyl-α-nitrosophenylhydrazin,



15 g der eben beschriebenen Acetylverbindung werden in 40 ccm Eisessig warm gelöst, dann wird mit Eis gekühlt und langsam eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in wenig Wasser

eingegossen. Die Flüssigkeit wird gelb und trübt sich durch Ausscheidung eines Öles, welches bald erstarrt. Durch Schütteln mit Wasser wird alles Nitrosamin ausgefällt. Es kristallisiert aus hochsiedendem Ligroin in prächtigen, gelben Rhomboedern mit dem Schmelzp. 84°.

0,1961 g gaben 0,4802 g CO_2 und 0,0991 g H_2O.
0,1813 g gaben 25 ccm N bei 11° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C	66,91	66,78 %
H	5,58	5,61 „
N	15,61	15,52 „.

Das Nitrosamin ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; es gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion und zeichnet sich durch gute Haltbarkeit aus.

Reduktion des Nitrosamins.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure trat Spaltung ein in Phenylhydrazin und Acetylbenzylamin. Ersteres wurde als Benzaldehydverbindung isoliert und analysiert, letzteres konnte durch Kristallisieren aus Ligroin in farblosen, breiten Blättchen mit dem Schmelzp. 59° isoliert werden, deren Analyse die verlangten Zahlen gab. Das Entstehen des Acetylbenzylamins beweist, daß im β-Benzylphenylhydrazin die Acetylgruppe beim Benzyl, also in β-Stellung sich befindet.

β-Benzylbenzoylphenylhydrazin,

$$C_6H_5-NH-N\begin{cases}CH_2C_6H_5\\COC_6H_5\end{cases}.$$

10 g Base werden in 100 ccm Äther gelöst, auf $-15°$ abgekühlt und langsam 3,5 g Benzoylchlorid, in Äther gelöst und ebenfalls stark gekühlt, eingetropft. Die Lösung scheidet einen dicken Niederschlag aus, der abgesaugt und zur Entfernung des entstandenen Chlorhydrats mit Wasser ausgekocht wird. Der Rückstand besteht aus der weiter unten beschriebenen Dibenzoylverbindung. Das ätherische Filtrat läßt nach dem Verdampfen des Äthers ein bräunliches Öl als Rückstand, das nach einigen Stunden erstarrt. Nach Auskochen mit Wasser zur Entfernung von etwas anhängendem

Chlorhydrat bekommt man durch 5—6 maliges Kristallisieren aus Alkohol eine geringe Menge (ungefähr ein Gramm) reiner Monobenzoylverbindung in Form von farblosen, seideglänzenden Nädelchen mit dem Schmelzp. 121°—122°.

0,1061 g gaben 9,1 ccm N bei 14° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
N	9,27	9,53 %.

β-Benzylbenzoyl-α-nitrosophenylhydrazin,

$$C_6H_5—N(NO)—N\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

Dieser Körper wurde auf dieselbe Weise wie die entsprechende Acetylverbindung dargestellt. Er kristallisiert aus Ligroin in glänzenden hellgelben Nädelchen, die Liebermanns Reaktion geben. Schmelzp. 102°.

0,1934 g gaben 22,2 ccm N bei 14° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_2$:	Gefunden:
N	12,68	12,76 %.

Zur Reduktion genügte die vorhandene Menge nicht. Man darf aber wohl annehmen, daß in den beiden letzten Verbindungen die Benzoylgruppe dieselbe Stelle einnimmt, wie die Acetylgruppe in den vorausgehend beschriebenen Acetylderivaten.

β-Benzyldibenzoylphenylhydrazin,

$$C_6H_5—N(COC_6H_5)—N\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

Diese Dibenzoylverbindung entsteht bei der Darstellung des Monoderivats in überwiegender Menge, wird aber zweckmäßiger nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Sie kristallisiert aus Alkohol in farblosen glasglänzenden sechsseitigen Prismen mit Pyramide und hat den Schmelzp. 131°.

0,1700 g gaben 10,2 ccm N bei 9° und 723 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
N	6,89	6,86 %.

Beim Aufbewahren färbt sich das Präparat bald rötlich.

Alkalische Reduktion des Benzaldehyd-p-tolylhydrazons.

Ganz entsprechend dem Benzaldehydphenylhydrazon verhält sich bei alkalischer Reduktion das Benzaldehyd-p-tolylhydrazon. Dasselbe erwähnt von Pechmann[1]) kurz, ohne es näher zu beschreiben, weshalb das hier geschehen möge.

32 g p-Tolylhydrazin werden in verdünnter Essigsäure gelöst und 28 g Benzaldehyd zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich das Hydrazon bald aus. Es kristallisiert aus Alkohol in feinen, fast farblosen Nadeln mit dem Schmelzp. 125°.

0,1793 g gaben 21,8 ccm N bei 16° und 715,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
N	13,33	13,33 %

An der Luft färbt sich das Hydrazon intensiv rot.

β-Benzyl-p-tolylhydrazin, $C_6H_5—CH_2—NH—NH—C_6H_4(CH_3)$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte in der nämlichen Weise wie die des β-Benzylphenylhydrazins, doch war etwas mehr Amalgam und längere Zeitdauer notwendig. 50 g Hydrazon werden in 700 ccm kochendem Alkohol gelöst und während 3 Tagen unter Kohlensäureeinleitung 1100 g Amalgam eingetragen, bis schließlich eine Probe sich fast klar in verdünnter Schwefelsäure löst. Aus der angesäuerten Flüssigkeit wird der Alkohol abgeblasen, alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Salzsäure fällt aus der filtrierten Lösung einen dicken Brei von Chlorhydrat, das durch Kristallisieren aus Wasser gereinigt wird. Aus dem Salz wird die Base durch Alkali frei gemacht, ausgeäthert und, da sie nicht kristallisiert, der Destillation im Vakuum unterzogen. Bei einem Druck von 17 mm geht der Hydrazokörper größtenteils bei 212° als ein dickes, schwach gelbes Öl über, welches nicht erstarrt.

0,2140 g gaben 0,6200 g CO_2 und 0,1479 g H_2O.
0,2289 g gaben 27,4 ccm N bei 15° und 724 mm Druck.

---

[1]) Ber. 27, 1697 (1894).

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	79,24	79,02 %
H	7,55	7,68 „
N	13,20	13,34 „.

Die Base reduziert Fehlingsche Lösung beim Erhitzen; beim Stehen an der Luft oder durch Oxydationsmittel verwandelt sie sich wieder in das Hydrazon zurück. In Säuren ist sie klar löslich, beim Kochen der Lösungen aber tritt, auch bei Sulfat und Chlorid, starke Dissoziation ein.

Das Chlorhydrat, durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure erhalten, kristallisiert aus Wasser in sehr dünnen, zolllangen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 185° (unscharf unter Zersetzung). Es enthält ein Mol. Kristallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure erst in zwei Wochen gänzlich entfernt ist.

0,3000 g verloren 0,0195 g H_2O.
0,1721 g gaben 16,4 ccm N bei 16° und 716 mm Druck.
0,1931 g gaben 0,1059 g AgCl nach Carius.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2HCl + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,75	6,53 %
N	10,50	10,45 „
Cl	13,32	13,59 „.

β-Benzylbenzoyl-p-tolylhydrazin,

$$C_6H_4(CH_3)-NH-N\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

3 g Base werden mit verdünnter Natronlauge übergossen, dazu wird unter Schütteln ein Überschuß von Benzoylchlorid gegeben. In kurzer Zeit scheidet sich eine halbfeste Masse aus, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Ligroin kristallisiert wird. Glänzende weiße Nädelchen mit dem Schmelzp. 159°.

0,2156 g gaben 17,4 ccm N bei 17° und 724 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
N	8,86	8,93 %.

Reduktion des Benzylidenacetonphenylhydrazons.

4-Phenylbutyl-2-amin,

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3.$$

Um die Reduktionsversuche auf ein Ketonphenylhydrazon auszudehnen, wurde das Phenylhydrazon des Benzylidenacetons gewählt und dieses zunächst nach der Methode von Tafel reduziert.

50 g Hydrazon werden in einer dickwandigen Flasche mit 600 ccm Alkohol (96 prozent.) auf 55° erwärmt und unter Rühren mit der Turbine während 5 Stunden 1,8 kg Natriumamalgam und so viel Eisessig eingetragen, daß immer saure Reaktion herrscht. Die Temperatur wird zwischen 55° und 60° gehalten, gegen Ende sich ausscheidendes Natriumacetat durch ganz wenig Wasser wieder gelöst. Nachdem die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden und eine Probe säurelöslich geworden ist, wird vom Quecksilber abgegossen, der Alkohol durch Dampf vertrieben und stark alkalisch gemacht. Bei weiterer Dampfdestillation gehen die beiden entstandenen Amine über. Das Destillat wird mit Salzsäure genau neutralisiert, ziemlich weit eingeengt, das Anilin durch Ausschütteln mit Äther entfernt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand erstarrt kristallinisch. Um daraus die Base zu gewinnen, übergießt man das Chlorid mit starker Natronlauge, äthert aus, trocknet den Auszug mit CaO, verdampft den Äther und destilliert.

Das Amin geht konstant bei 222° (unkorrigiert, 716 mm Luftdruck) als farblose, ölige Flüssigkeit über. Die Ausbeute erreicht 68 % der Theorie.

0,2292 g gaben 0,6758 g CO_2 und 0,2108 g H_2O.
0,1942 g gaben 16,4 ccm N bei 15° und 714 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}N$:	Gefunden:
C	80,53	80,40 %
H	10,07	10,21 „
N	9,39	9,28 „.

Das Phenylbutylamin ist schwer löslich in Wasser, besitzt schwach ammoniakalischen Geruch und stark alkalische Reaktion. Das spezifische Gewicht bei 15°/4° ist 0,9289.

Beim Stehen an der Luft zieht die Base begierig Kohlensäure an und erstarrt zu einem kristallinischen Carbamat. Die übrigen Salze der Base entstehen, wenn man die ätherische Lösung derselben mit in Alkohol gelösten Säuren zusammenbringt.

Das Chlorhydrat bildet feine seidenglänzende Nädelchen mit dem Schmelzp. 144°. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich, sehr leicht auch in Alkohol. Man kann es aus Benzol oder Aceton kristallisieren, besser noch fällt man es aus der alkoholischen Lösung durch Äther.

0,1642 g gaben 0,3884 g CO_2 und 0,1281 g H_2O.
0,1955 g gaben 0,1233 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}N$, HCl:	Gefunden:
C	64,68	64,53 %
H	8,62	8,67 „
Cl	19,13	19,19 „.

Platinchloriddoppelsalz.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, das aus heißem Wasser in hellgelben Blättchen kristallisiert und sich bei 220°, ohne zu schmelzen, zersetzt.

0,1218 g gaben 0,0336 g Pt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{16}ClN)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,74	27,57 %.

Das neutrale Sulfat der Base schmilzt unter Zersetzung um 255°, das saure Oxalat bei 110°, das neutrale Oxalat bei 232°, das Benzoylderivat (feine Nadeln aus Ligroin) bei 107°.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Phenylbutylamin.

5 g der Base wurden mit Wasser übergossen und mit Salzsäure schwach angesäuert, dann 2,5 g Natriumnitrit zugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt. Bei ungefähr 50° trübte sich die Lösung und im Laufe von zwei Stunden schieden sich unter Stickstoffentwicklung Öltropfen in der Flüssigkeit aus. Dieselben wurden in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde bei stark vermindertem Druck destilliert, wobei der größte Teil bei 80°—82° überging, das übrige ohne konstanten Siedepunkt von 90°—130°. Der niedrig siedende Teil wurde noch dreimal bei Luftdruck destilliert, und ergab bei 175°—177° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit starkem, nicht unangenehmem Geruch. Die Analyse bestätigte die Vermutung, daß Phenylbutylen vorliege.

0,1718 g gaben 0,5715 g CO_2 und 0,1424 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}$:	Gefunden:
C	90,90	90,72 %
H	9,09	9,21 „.

Der Kohlenwasserstoff entfärbt Brom sofort, das entstandene Bromid ist flüssig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Phenylbutylen unter Gelbfärbung gelöst, beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd verkohlt. Diese Eigenschaften sowohl, als auch der Siedepunkt lassen darauf schließen, daß das erhaltene Olefin mit dem von Aronheim[1]) dargestellten identisch ist, also die Formel

$$C_6H_5—CH_2—CH=CH—CH_3$$

besitzt.

Aus dem höher siedenden Teil des durch die Einwirkung von Nitrit auf Phenylbutylamin entstandenen Öles konnte keine konstant siedende Substanz gewonnen werden. Vielleicht enthält dasselbe den Alkohol

$$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_3$$

oder es ist teilweise Polymerisation des Phenylbutylens eingetreten.

Alkalische Reduktion des Benzylidenacetonphenylhydrazons.

Da sich bei der alkalischen Reduktion in Siedehitze viel Ammoniak entwickelte, so wurde bei niedrigerer Temperatur gearbeitet. 25 g Benzylidenacetonphenylhydrazon werden in 300 ccm Alkohol gelöst, auf 55° erwärmt und bei dieser Temperatur unter Durchleiten von Kohlensäure und Rühren mit der Turbine während 10 Stunden 400 g Natriumamalgam eingetragen. Auf diese Weise bleibt die Ammoniakentwicklung fast ganz vermieden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols mittels Wasserdampf scheidet sich ein bräunliches Öl aus, welches beim Erkalten erstarrt, besonders leicht, wenn man zur Entfernung basischer Produkte (Anilin) mit Essigsäure ansäuert.

Die abgesaugte Masse kristallisiert aus Ligroin in fast farblosen dicken Blättchen mit dem Schmelzp. 59°, die sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. An der Luft wird die Substanz in kürzester Zeit gelb und zerfließt bald zu einem rotgelben Öl. Auch im Vakuum färbt sie sich schon in 1 bis 2 Stunden oberflächlich gelb, unter Ligroin aber kann sie einige Tage unverändert liegen bleiben. Die Verbindung zeigt schwach basische Eigenschaften, d. h. sie löst sich etwas in starken Säuren, wird aber schon durch Natriumacetat wieder ausgefällt.

---

[1]) Ann. Chem. 171, 237 (1874).

0,1948 g gaben 0,5746 g CO_2 und 0,1352 g H_2O.
0,2288 g gaben 24,2 ccm N bei 13,5° und 722 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$:	Gefunden:
C	80,67	80,45 %
H	7,56	7,71 „
N	11,76	11,82 „.

Aus der Analyse ergibt sich, daß nur zwei Wasserstoffatome aufgenommen worden sind. Die Einwirkung ist bei der Addition von Wasserstoff an die Kohlenstoffdoppelbindung stehen geblieben und dadurch Benzylacetonphenylhydrazon entstanden. Dieses Hydrazon wurde zum Vergleich aus Benzylaceton und Phenylhydrazin dargestellt und als identisch mit dem beschriebenen Reduktionsprodukt erkannt. Eine weitere Reduktion desselben gelang nicht.

Reduktion des Benzilosazons.

Die Reduktion von Benzilosazon ergab nicht ein einfaches Reaktionsprodukt, sondern nahm einen ziemlich komplizierten Verlauf, wie nach den vorausgehenden Arbeiten über diesen Gegenstand von Purgotti[1]), Auwers und V. Meyer[2]), Goldschmidt und Polonowska[3]) und von F. Feist[4]) zu erwarten war.

Zur Reduktion des Benzilosazons wurde wieder die beschriebene Methode angewendet. 12 g wurden mit 300 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und unter Einleiten von Kohlensäure während 10 Stunden 350 g Amalgam eingetragen, wobei ziemlich starke Ammoniakentwicklung zu bemerken war. Nachdem die Lösung farblos geworden, wurde vom Quecksilber abgegossen und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Alkohol durch Dampf verjagt. Dabei schied sich wenig gelbes Harz aus das abfiltriert und aus Eisessig kristallisiert wurde.

Die sich ergebenden gelben Nadeln hatten den Schmelzpunkt 244° und die übrigen Eigenschaften des Tetraphenylaldins, für welches Pyrazinderivat eine intensive Rotfärbung mit Schwefelsäure besonders charakteristisch ist. Eine Stickstoffbestimmung gab die verlangte Zahl.

0,1387 g gaben 9,5 ccm N bei 20° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2$:	Gefunden:
N	7,29	7,32 %.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 22, 611 (1892); 23, 225 (1893).
[2]) Ber. 21, 3525 (1888). [3]) Ber. 21, 489.
[4]) Ber. 27, 214 (1894).

Die von dem Harz abfiltrierte und auf die Hälfte eingedampfte Lösung gab mit Natronlauge eine starke weiße Fällung, die nur teilweise in Äther ging. Aus der ätherischen Lösung, die hauptsächlich Anilin enthielt, fällte Kohlensäure das Carbamat einer Base, die mit warmer Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein weißer Rückstand, der aus Ligroin in Blättchen mit unscharfem Schmelzp. 107°—110° kristallisierte. Die Analyse gab annähernd den Stickstoffgehalt des Diphenyläthylendiamins.

0,0918 g gaben 10,9 ccm N bei 21° und 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
N	13,20	12,83 %.

Der Schmelzpunkt der Substanz stimmt nicht mit dem von Feist[1]) für das Diphenyläthylendiamin als 90°—92° angegebenen, doch bezeichnet Grossmann[2]) als Schmelzpunkt derselben, auf anderem Wege dargestellten Substanz 120°. Auch die Schmelzpunkte der Derivate gehen ziemlich weit auseinander, so daß man an das Vorhandensein von Stereoisomeren, die theoretisch vorauszusehen sind, denken könnte. Eine nähere Untersuchung der Base war wegen der äußerst geringen Ausbeute (aus 12 g Benzilosazon nur 0,05 g Diamin) leider nicht möglich.

Das Hauptprodukt der Reduktion stellte endlich die durch Natronlauge in weißen Flocken ausgeschiedene Base dar, welche beim Ausschütteln nicht in den Äther ging. Sie wurde abfiltriert und getrocknet. Aus Benzol kristallisierte sie in feinen weißen Nadeln mit dem Schmelzp. 162°, aus Alkohol in durchsichtigen Prismen mit dem nämlichen Schmelzpunkt und der von Erlenmeyer[3]) für Diphenyloxyäthylamin angegebenen Kristallform.

0,2143 g gaben 0,6185 g CO_2 und 0,1375 g H_2O.
I. 0,2008 g gaben 13 ccm N bei 19° und 709 mm Druck.
II. 0,1834 g gaben 11,1 ccm N bei 15° und 714 mm Druck.

---

[1]) Ber. 27, 215 (1894).
[2]) Ber. 22, 2299 (1889).
[3]) Ann. Chem. 307, 134 (1899).

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO$:	Gefunden: I.	II.
C	78,87	78,71	— %
H	7,04	7,12	— „
N	6,57	6,93	6,65 „.

Das Chlorhydrat des Diphenyloxyäthylamins schmilzt nicht ganz scharf um 230°, was im Gegensatz steht zu den älteren Angaben 210°, in Übereinstimmung mit der genauen Untersuchung Erlenmeyers[1]), der 234° gefunden hat.

Die optisch aktiven Thiomilchsäuren und Thiodilactylsäuren;

von

J. M. Lovén.

Die α-Thiodilactylsäure $[HOCOCH(CH_3)]_2S$ existiert, wie ich vor 12 Jahren gezeigt habe[2]), in zwei gut charakterisierten, zweifellos stereoisomeren Formen, von denen der Le Bel-van't Hoffschen Theorie gemäß die eine als die racemische, die andere als die meso-Form anzusehen ist. Versuche, diese oder jene Säure durch Überführung in Alkaloidsalze in optisch aktive Komponenten zu spalten, blieben indessen erfolglos.

Nachdem die optisch aktiven Formen des Phenyläthylamins, $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$, verhältnismäßig leicht zugänglich geworden sind[3]), habe ich auch damit Spaltungsversuche an den Thiodilactylsäuren ausgeführt. Nach einigem Bemühen wurden von der monosymmetrischen Säure, worin ich zunächst die Racemform vermutete, sowohl das neutrale, wie das saure Salz in gut kristallisiertem Zustand erhalten; diese Salze gaben jedoch auch nach anhaltender fraktionierter Kristallisation lediglich inaktive Säure oder höchstens eine mit geringfügiger, möglicherweise von irgend einer Verunreinigung herrührender Aktivität.

---

[1]) Ann. Chem. 307, 133.

[2]) Ber. 29, 1132 (1896).

[3]) Dies. Journ. [2] 72, 307 u. ff. (1905).

Ebenso negativ verliefen die Spaltungsversuche an der leichter löslichen Form der Säure. Das saure Phenäthylaminsalz kristallisierte nur schwierig aus sirupdicker Lösung. Die Versuche hiermit waren deshalb noch mühevoller und zeitraubender, als die mit der monosymmetrischen Säure, und wurden deshalb nicht so weit ausgedehnt, um so mehr, da ich über weit weniger Material verfügte.

Trotzdem ist es schließlich gelungen, die Konfigurationsfrage zu lösen, indem auf andere Weise die d- und l-Thiodilactylsäure erhalten wurden, durch deren Zusammenbringung die monosymmetrische, bei 125° schmelzende Säure entstand, welche somit tatsächlich die racemische Form darstellt.

Die durch Oxydation der Thiomilchsäure erhaltene Dithiodilactylsäure, $(HOCOCH(CH_3)]_2S_2$, bildet meist körnig kristallinische Krusten, die, wie es sich jetzt herausgestellt hat, Mischkristalle wechselnder Mengen von racemischer und von meso-Säure sind. Durch Überführung in das gut kristallisierte neutrale Kaliumsalz und dessen Zersetzung mit Salzsäure erhält man eine zweifellos einheitliche Säure in Form von glänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln oder länglichen, rechteckigen Tafeln.

An der geringen Menge dieser Säure, die mir zunächst zu Gebote stand, wurde nun ein Spaltungsversuch durch Überführung in das saure Salz des aktiven Phenäthylamins vorgenommen. Das Ergebnis war hier ein ganz anderes, als mit der um ein Atom Schwefel ärmeren Säure. Denn schon bei diesem, in ganz kleinem Maßstabe vorgenommenen Versuche wurde eine recht glatte Spaltung der Säure in ihre optisch entgegengesetzten Komponenten erzielt.

Nachdem so die beiden aktiven Dithiodilactylsäuren zugänglich waren, lag es nahe, daraus durch Reduktion die entsprechenden aktiven Thiomilchsäuren und aus ihnen durch Einwirkung auf α-Brompropionsäure in alkalischer Lösung aktive Thiodilactylsäure darzustellen. Es wurde tatsächlich auf die angedeutete Weise ein Gemisch von nahezu gleichen Mengen aktiver und inaktiver, leichter löslicher Thiodilactylsäure gewonnen, welche durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten.

Experimenteller Teil.

Darstellung von r-Thiomilchsäure und r-Dithiodilactylsäure.

Das von mir früher[1]) beschriebene Verfahren zur Darstellung der Thiomilchsäure leidet an der Unbequemlichkeit, daß bei der Extraktion der Säure mit Äther nicht unbedeutende Mengen Chlorzink mit in die Ätherlösung übergehen. Dieser Übelstand läßt sich zwar durch den Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure vermeiden, aber die Reduktion geht dann viel langsamer vonstatten. Auch ist ein großer Überschuß an Schwefelsäure notwendig, um Ausscheidung von Schwefelzink zu verhüten, was die Flüssigkeitsmenge unbequemer Weise vermehrt.

Diese Unannehmlichkeiten lassen sich durch die Benutzung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel vermeiden.

Das 2,5-prozent. Amalgam wird in die durch zeitweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sauer gehaltene Lösung von Trithiodilactylsäure[2]) nach und nach unter Kühlung eingetragen. Die Reduktion ist beendet, wenn bei weiterem Eintragen von Amalgam kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die saure Lösung ist dann wasserhell; läßt man sie aber durch überschüssiges Amalgam alkalisch werden, so nimmt sie wegen einer stets vorhandenen Spur von Eisen an der Luft eine helle Rosafarbe an.

Es hat sich gezeigt, daß zur vollständigen Reduktion nur wenig mehr Amalgam, als die Theorie verlangt, notwendig ist, d. h. so viel, daß auf ein Molekül in Arbeit genommener Pyrotraubensäure zwei Atome Natrium kommen. Der angesäuerten Lösung wird die Thiomilchsäure mit Äther entzogen.

Diese Darstellungsmethode ist, wenn es sich um die Bereitung größerer Mengen handelt, namentlich ungleich wohlfeiler, daher der von Biilmann[3]) empfohlenen vorzuziehen.

Die nach dem Abdestillieren des Äthers rückständige Säure ist zur Verarbeitung auf Dithiosäure rein genug. Zu

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 366 u. ff. (1884).

[2]) Vgl. dies. Journ. [2] 29, 366 und [2] 47, 174 (1893).

[3]) Dissertation, Kopenhagen 1904, S. 71. — Oversigt over det Kgl. Danske Vid. Selskabs Forhandlinger 1905, No. 3, S. 217.

diesem Zwecke wird die mit etwas Wasser verdünnte Säure zuerst mit ein wenig Eisensalz und dann mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die Lösung wird in flachen Schalen der Luft ausgesetzt. Sie nimmt hierbei eine tief violettrote Farbe an, deren vollständiges Verschwinden die Beendigung des Oxydationsprozesses anzeigt. Hat man die Lösung nicht von vorn herein zu verdünnt genommen, so fängt das Kaliumsalz der Dithiosäure an zu kristallisieren, schon lange bevor die Oxydation vollständig ist. Hat sich so viel ausgeschieden, daß der Luftzutritt zu der Mutterlauge beeinträchtigt wird, so saugt man diese von der Kristallmasse ab und setzt sie nochmals der Luft aus.

Aus der schließlich rückständigen, schlecht kristallisierenden bräunlichen Mutterlauge kann man durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther etwas von der oben erwähnten Mischung der racemischen und meso-Säure erhalten.

Zur Reinigung wird das Kaliumsalz aus Wasser unter Vermeidung jeder Erwärmung umkristallisiert.

Zur Darstellung der Säure löst man das Kaliumsalz in dem gleichen Gewicht Wasser, ohne zu erwärmen, und fügt die entsprechende Menge konzentrierte Salzsäure hinzu. Es fällt die r-Säure in feinen Nadeln aus, die so voluminös gruppiert sind, daß die Masse breiartig erstarrt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird die Säure abgesaugt und mit ein wenig Wasser gewaschen.

Spaltung der r-Dithiodilactylsäure

Die Säure wird mit ihrem zehnfachen Gewicht kalten Wassers übergossen und die zur Bildung des sauren Salzes nötige Menge d- oder l-Phenäthylamin hinzugefügt. Man rührt fortwährend um, bis alles in Lösung gegangen ist. Man soll nicht etwa die Auflösung durch Erwärmen unterstützen, denn dadurch verschlechtert sich die Ausbeute, indem, wie es scheint, die racemische Säure teilweise in die Meso-Form übergeht, die nicht allein sich der Spaltung entzieht, sondern auch die Kristallisation des Salzes der aktiven Säure beeinträchtigt. Falls die Kristallisation auf sich warten lassen sollte, kann man sie durch Impfen anregen, wozu man sich das Material dadurch verschaffen kann, daß man einige Tropfen

der Lösung auf ein Uhrglas bringt und mit einem Glasstabe reibt. Ist die Kristallisation einmal eingeleitet, so schreitet sie derart fort, daß die Lösung breiartig erstarrt.

Nach etwa 12stündigem Stehen wird die Kristallmasse durch Absaugen möglichst von der Mutterlauge befreit. — Das auskristallisierte Salz ist dasjenige der Dithiodilactylsäure, die in demselben Sinne dreht, wie das zur Spaltung verwendete Phenäthylamin, während die Mutterlauge die entgegengesetzte Drehung zeigt.

Die genannte Mutterlauge wird mit der zur Überführung des darin vorhandenen Phenäthylamins in saures Sulfat erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es fällt hierbei eine Portion r-Säure aus, die nach ein paar Stunden abgesaugt wird. Die Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt und der Äther aus der ätherischen Lösung abdestilliert. Man erhält als Rückstand eine dicke Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer ziemlich harten porzellanartigen Masse erstarrt. In der 20fachen Menge Wasser löst sie sich größtenteils unter Zurücklassung eines kleinen Restes, der aus r-Säure besteht und abfiltriert wird.

Die Hälfte von der Lösung wird nun mit dem in demselben Sinne drehenden Phenäthylamin genau neutralisiert und die andere Hälfte zugefügt. Es kristallisiert jetzt ein Salz, das den optischen Antipoden von dem vorhin erhaltenen bildet. Aus der abgesaugten Mutterlauge kristallisiert noch etwas davon, wenn man sie dem freiwilligen Abdunsten an der Luft überläßt. Ist die Lösung auf diese Weise stark eingeengt, so fängt sie an eine klebrige Masse abzuscheiden, und trocknet schließlich zu einer gummiartigen Masse ein. Die Menge der letzteren ist nur unbedeutend, wenn die zur Spaltung verwendete Säure aus gut kristallisiertem Kaliumsalz ausgeschieden war und man Erwärmung möglichst vermieden hat.

Durchschnittlich bekommt man bei dem obigen Verfahren je ein Drittel von der in Arbeit genommenen r-Säure als d- und l-Säure, an das entsprechende Phenäthylamin gebunden, und etwa ein Viertel von der r-Säure unverändert zurück. Die Spaltung ist somit als eine ungewöhnlich glatte zu bezeichnen.

Die Salze sind durch Umkristallisieren aus dem fünffachen

Gewicht warmen Wassers zu reinigen. Sie bilden lange, seidenglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Sie enthalten kein Kristallwasser.

Analysen des l-Salzes.

1. 0,6082 g gaben nach Dumas 22,45 ccm feuchten Stickstoff bei 15,5° und 760,6 mm, entsprechend 20,8 ccm trocknem Stickstoff bei 0° und 760 mm.

2. 0,2056 g gaben nach Klason 0,2893 g $BaSO_4$.

	Berechnet nach $C_6H_5CH(NH_2)(CH_3+[HOCOCH(CH_3)]_2S_2$:	Gefunden:
N	4,23	4,28 %
S	19,34	19,32 „.

Die freien Säuren können aus den Salzen durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen werden. Ich habe bisher nur die d-Säure isoliert, da die l-Säure natürlich in allen Eigenschaften, außer der Richtung der optischen Drehung, damit übereinstimmen wird.

Die d-Dithiodilactylsäure bildet glänzende Tafeln von rhombischem Habitus, die bei 116,5° schmelzen, somit bedeutend niedriger, als die r-Säure (142°).

Löslichkeitsbestimmung der d- und r-Säure:

5 ccm bei 15° gesättigter Lösung der d-Säure verbrauchten 28,70 ccm 0,1062 n-NaOH. Säurelösung also 0,6096 n.

5 ccm bei 15° gesättigter Lösung der r-Säure verbrauchten 6,85 ccm 0,114 n-NaOH. Säurelösung also 0,156 n.

Die optisch aktive Säure hat also eine etwa 4 mal so große Löslichkeit wie die racemische.

Die Drehung der aktiven Säure ist ungewöhnlich hoch. Die oben erwähnte, bei 15° gesättigte Lösung zeigte im 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = +60{,}5°$; also $[\alpha]_D = +429°$.

Das neutrale Kaliumsalz der aktiven Säure ist von dem schön kristallisierenden Salz der r-Säure gänzlich verschieden. Ich habe ersteres nur als eine Masse von kleinen, an feuchter Luft zerfließlichen Schuppen erhalten. Wegen der Schwierigkeit, es völlig trocken zu erhalten, habe ich keine Analyse ausgeführt.

Optisch aktive Thiomilchsäure.

Durch Reduktion gehen die aktiven Dithiodilactylsäuren in die entsprechenden aktiven Thiomilchsäuren über. Es ist zu diesem Zweck überflüssig, die Dithiosäure zuvor zu iso-

lieren, indem man ebenso gut das Phenäthylaminsalz verwenden kann. Man verfährt am bequemsten folgendermaßen.

Aktives Phenäthylaminsalz wird mit seinem fünffachen Gewicht Wasser übergossen, und unter stetigem Umschwenken und Kühlen 2,5-prozent. Natriumamalgam eingetragen, bis auf ein Molekül Salz vier Atome Natrium kommen nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH(NH_2).CH_3 + [HOCOCH(CH_3)]_2S_2 + 4\,Na = C_6H_5CH(NH_2)CH_3 + 2\,NaOCOCH(CH_3)SNa + H_2.$$

Man läßt stehen, bis die Wasserstoffentwickelung völlig aufgehört hat; das als ölige Schicht oben auf der Natriumsalzlösung schwimmende Phenäthylamin wird abgehoben und der noch gelöste Rest durch zweimaliges Ausäthern entfernt.

Aus der so bereiteten Natriumsalzlösung kann man die aktive Thiomilchsäure auf dieselbe Weise, wie oben für die r-Säure angegeben, gewinnen. Zur Reinigung wird die Säure im Vakuum destilliert. Es geht hierbei ein aus Äther, Wasser und ein wenig Äthylester bestehender Vorlauf über. Nachher destilliert die Thiomilchsäure fast bis auf den letzten Tropfen konstant über.

Ich habe bisher nur die aus dem l-Phenäthylaminsalz entstehende l-Thiomilchsäure in reinem Zustande isoliert.

Nach Biilmann[1]) destilliert die r-Thiomilchsäure unter 15 mm Quecksilberdruck bei 99,5°—101°. Meine Erfahrungen an der l-Thiomilchsäure stehen damit in ungefährem Einklang, obgleich ich genauere Siedepunktsbestimmungen nicht ausgeführt habe.

Im übrigen gleicht die Säure, von der optischen Aktivität abgesehen, völlig der inaktiven. Das spezifische Gewicht (mit der Mohr-Westphalschen Wage bestimmt) fand ich zu 1,193 bei 19,2°, während Biilmann (a. a. O.) für die r-Säure 1,192 bei 17,2° angibt. — Die Drehung im 1-dm-Rohr wurde zu $\alpha_D = -54°\ 15'$ bei 15° Temperatur gefunden. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D^{15} = -45{,}47°$.

Im Vergleich mit der der Dithiosäure ist somit die Drehung der Thiomilchsäure auffallend niedrig, indem die Drehung der ersteren durch die Aufnahme von einem Mol.

---

[1]) Oversigt usw., S. 218.

Wasserstoff auf ein Molekül Säure auf ein Zehntel herabgedrückt wird.

Die l-Quecksilberthiomilchsäure, $[HOCOCH(CH_3)]_2S_2Hg$, kristallisiert aus heißem Wasser in langen, haarfeinen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

Bestimmung des Äquivalentgewichtes:

0,1049 g verbrauchten bei der Titration mit Phenolphtalein 5,35 ccm 0,09422 n-Barytlösung.

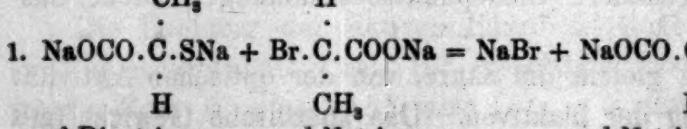
Äquivalentgewicht	berechnet:	gefunden:
	205	208.

Die optisch aktiven Thiodilactylsäuren.

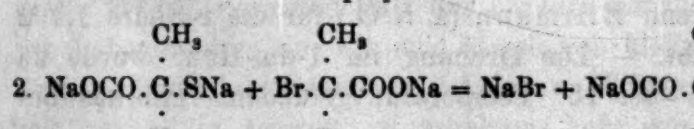
Wenn man, wie oben angegeben, das d- oder l-dithiodilactylsaure Phenäthylamin mit Natriumamalgam behandelt und zu der vom Phenäthylamin befreiten Natriumsalzlösung die entsprechende Menge α-brompropionsaures Natron in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung setzt, so tritt unmittelbar unter Wärmeentwicklung Reaktion ein.

Macht man die naheliegende, obgleich nicht notwendige Annahme, daß weder der schwefelhaltige Rest der Thiomilchsäure, noch der bromfreie Rest der Brompropionsäure einer Konfigurationsänderung unterliegen, so muß man die Bildung gleicher Mengen aktiver und Meso-Thiodilactylsäure erwarten.

Der Umsatz kann unter Benutzung von Konfigurationsformeln folgendermaßen veranschaulicht werden:



1. d-Dinatriumthiolactat + d-Natriumbrompropionat = NaBr + d-Natriumthiodilactat.



2. d-Dinatriumthiolactat + l-Natriumbrompropionat = NaBr + m-Natriumthiodilactat.

Nach dem Umsatz wird die Lösung, falls sie alkalisch ist, genau mit Salzsäure neutralisiert und hiernach unter Kochen mit Chlorbaryum versetzt. Es schlägt sich ein

körnig-kristallinisches Gemisch von dem Baryumsalz der aktiven und der Meso-Thiodilactylsäure nieder. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und danach mit wenig überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt, bis es beim Erkalten strahlig-kristallinisch erstarrt. Die Kristallmasse wird durch Auflegen auf Filtrierpapier oder poröses Porzellan von der schwefelsäurehaltigen Mutterlauge befreit. —. Die Trennung der darin enthaltenen Säuren war recht mühsam, da ihre Löslichkeiten fast gleich sind, wurde aber dadurch ermöglicht, daß sie keine Mischkristalle bilden und leicht übersättigte Lösungen geben.

Folgendermaßen dürfte man am besten zum Ziele gelangen. Die Kristallmasse wird unter gelinder Erwärmung in einem Becherglase in etwa dem halben Gewichte Wasser gelöst und nachher kalt gestellt. Durch Zusatz eines Körnchens m-Thiodilactylsäure wird diese zum Kristallisieren angeregt. Die Kristallmasse wird abgesaugt und die Mutterlauge, die nunmehr in bezug auf aktive Säure angereichert und übersättigt ist, zunächst zur Vernichtung der Kristallkeime der m-Säure gelinde erwärmt und dann stark (am besten auf 0° oder darunter) abgekühlt. Es kristallisieren im günstigen Falle verhältnismäßig große, klare rhombische Prismen oder Tafeln aus, die man aus der Mutterlauge rechtzeitig emporheben muß. Sobald neben diesen Kristallen noch die leicht erkennbaren Kristalle der m-Säure erscheinen, wird alles durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die Operation von neuem angefangen.

Der Versuch, durch fraktionierte Fällung mit Chlorbaryum die aktive Säure im Baryumsalz anzureichern, schlug fehl, indem die verschiedenen Fraktionen bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Lösungen ergaben, die bei gleichem Gesamtgehalt an Thiodilactylsäure dasselbe Drehungsvermögen hatten.

Die d- sowohl wie die l-Thiodilactylsäure bildet ziemlich große, glasglänzende Kristalle, deren Grundform ein rhombisches, durch ein Flächenpaar senkrecht abgeschnittenes Prisma darstellt. Aus rein wäßriger Lösung werden die Kristalle flächenreicher, aber weniger gut ausgebildet erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 117° gefunden, also auffallenderweise von dem der um ein Atom Schwefel reicheren Säure kaum verschieden.

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde die bei 13° gesättigte Lösung 1,928-molar gefunden. Das spezifische Gewicht der Lösung war 1,093. Hieraus berechnet sich, daß bei der angegebenen Temperatur 1 Teil Säure 2,186 Teile Wasser zur Lösung bedarf.

Wie ich früher[1]) mitgeteilt habe, löst sich bei 14° 1 Teil der jetzt als m-Säure befundenen in 2,438 Teilen Wasser, die Löslichkeiten der beiden Säuren ist also nur wenig verschieden.

Das Drehungsvermögen obiger Lösung (die Säure war aus l-Phenäthylaminsalz bereitet) betrug im 1 dm-Rohr

$$\alpha_D = -64{,}75°.$$

Hieraus ergibt sich für die bei 13° gesättigte Lösung

$$[\alpha]_D = -188{,}8°.$$

Ich habe außerdem noch Bestimmungen des Drehungsvermögens bei anderen Konzentrationen ausgeführt, die hier mit der schon angeführten zusammengestellt werden mögen.

Konzentration in Mol./Liter	$[\alpha]_D$
1,928	— 188,8°
0,868	— 188,5°
0,544	— 190,8°
0,274	— 191,9°
0,140	— 188,7°
0,0348	— 191°.

Ein deutlicher Gang der spezifischen Drehung mit der Veränderung der Konzentration ist also nicht zu erkennen. Das Mittel der oben angeführten Werte beträgt:

$$[\alpha]_D = -190{,}0°.$$

Durch Zusammenbringung gelöster d- und l-Thiodilactylsäure entsteht die monosymmetrisch kristallisierende, bei 125° schmelzende Thiodilactylsäure, diejenige, auf welche sich meine ältesten Angaben[2]) beziehen. Diese ist also die racemische Form der Säure, während die leichter lösliche, bei 109° schmelzende inaktive Säure als die Meso-Form angesehen

[1]) Ber. a. a. O.

[2]) Dies. Journ. [2] 29, 373.

werden muß, was auch durch ihre oben erwähnte Entstehung neben der aktiven Säure bestätigt wird.

Um die Menge aktiver Säure zu bestimmen, die bei der obigen Synthese gebildet wird, wurden von dem direkt ausgefällten Baryumsalz 57,5 g, was 32,7 g Säure entspricht, mit Schwefelsäure zerlegt, und das Filtrat und Waschwasser von dem Baryumsulfat auf 250 ccm gebracht. Diese Lösung zeigte im 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = 24^0\ 28'$. Hieraus berechnet sich für das Säuregemisch $[\alpha]_D = 82{,}3^0$.

Da für die reine aktive Säure $[\alpha]_D = 190^0$ gefunden war, so ergibt sich für den Gehalt der Gesamtsäure an aktiver Substanz

$$\frac{82{,}3 \times 100}{190} = 43{,}3\ \%.$$

Es entsteht also bei dem Umsatz etwas weniger aktive, als Meso-Säure.

Es mag schließlich nicht unerwähnt bleiben, daß ich schon, bevor die Spaltung der Dithiosäure und somit auch die obige Darstellung der aktiven Thiodilactylsäuren ausgeführt worden war, die l-Thiodilactylsäure und zwar aus dem Natriumsalz der rechtsdrehenden α-Brompropionsäure durch Umsatz mit Schwefelnatrium erhalten hatte. Die aktive Brompropionsäure war z. T. von Herrn Dr. L. Ramberg gütigst zu meiner Verfügung gestellt, z. T. von mir selbst nach der Methode dieses Forschers[1]) dargestellt. Wie es sich später herausstellte, war diese Säure nicht die reine aktive Substanz, sondern bestand sogar vorwiegend aus inaktiver Säure. Die Isolierung der l-Thiodilatylsäure aus dem vorwiegend aus racemischer und Meso-Säure bestehenden Gemenge war in diesem Falle sehr mühsam und zeitraubend. Immerhin gelang es, eine kleine Menge l-Säure in reinem Zustand zu erhalten.

Bemerkenswert ist es, daß beim Austausch von Brom gegen Schwefel die Drehungsrichtung umgekehrt wird.

Lund, Universitätslaboratorium, im Mai 1908.

---

[1]) Ber. 33, 3354 (1900).

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.

Über das N-α-Naphtylhydroxylamin;

von

Johannes Scheiber.

(Zweite Abhandlung.)

Wie schon vor längerer Zeit angedeutet wurde[1]), zeigt das N-α-Naphtylhydroxylamin ungefähr das gleiche chemische Verhalten wie andere N-Arylhydroxylamine auch, obwohl es hinsichtlich seiner Zusammensetzung diesen gegenüber insofern einen kleinen Unterschied aufweist, als in ihm noch die Elemente eines Moleküls Wasser fixiert sind, während dies be anderen β-substituierten Hydroxylaminen nicht statthat.

Sieht man von der leichten Umwandlungsfähigkeit der N-Arylhydroxylamine durch Mineralsäuren, sowie von ihrem Reduktionsvermögen gegenüber geeigneten Schwermetallsalzlösungen ab, so dürfte als besonders typisch wohl ihr Verhalten gegenüber Aldehyden und gegenüber Phenylisocyanat anzusehen sein.

Was zunächst die Reaktion zwischen β-substituierten Hydroxylaminen und Aldehyden angeht, so verläuft sie bekanntlich im Sinne dieser Gleichung

$$RCHO + R'NH(OH) = RCH(OH).N(OH)R' = \underbrace{RCH{-}NR'}_{O} + H_2O.$$ [2])

Die entstehenden Produkte sind als Alkylderivate der Isaldoxime anzusprechen, und werden allgemein als N-Alkylaldoxime, bisweilen auch als N-Äther bezeichnet. Die eigentümliche Umlagerungsfähigkeit der freien Oxime unter dem Einfluß gewisser Agentien ist in ihnen erhalten geblieben.

---

[1]) Joh. Scheiber: Ber. 37, 3055 (1904).

[2]) E. Beckmann, Ber. 23, 3331 (1890).

Das Verhalten der N-Arylhydroxylamine gegenüber Phenylisocyanat ist ebenfalls ein ziemlich durchsichtiges. Es findet Aneinanderlagerung je eines Moleküls der Komponenten statt, wobei im Sinne des Schemas

$$RNH(OH) + C_6H_5NCO = CO\begin{cases} N<\begin{matrix}OH\\R\end{matrix} \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

ein N-Alkyloxyharnstoff gebildet wird.[1]) Die Entstehung dieser Substanzen ist leicht festzustellen, da sie in Lösung mit alkoholischem Eisenchlorid charakteristische Färbungen geben.

Es bot keine sonderlichen Schwierigkeiten, N-α-Naphtylhydroxylamin mit Aldehyden und mit Phenylisocyanat in Reaktion zu bringen. Ebenso war es auch leicht festzustellen, daß die erhaltenen Produkte nicht nur hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, sondern auch bezüglich ihrer Eigenschaften den Erwartungen durchaus entsprachen, wie besonders in der folgenden Mitteilung gezeigt werden wird. An dieser Stelle seien vorerst nur die betreffenden Substanzen selbst kurz charakterisiert, wobei bemerkt sei, daß ihre Darstellung auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Beckmann erfolgte und schon 1902 in meiner Dissertation beschrieben wurde.[2])

A. Verhalten von N-α-Naphtylhydroxylamin gegenüber Aldehyden.

I. Kondensation mit Benzaldehyd.

Zur Darstellung des Kondensationsproduktes erwärmte man molekulare Mengen Naphtylhydroxylamin und Benzaldehyd auf dem Wasserbade so lange, bis eben Wasserabspaltung bemerkbar wurde. Ein weiteres Erhitzen erwies sich als nachteilig, indem sich leicht Nebenprodukte bildeten, welche das Präparat verunreinigten und ein Umkristallisieren erschwerten oder gar verhinderten. Stellte man alsdann das Reaktionsprodukt an einen kühlen Ort, so erstarrte die ganze Masse nach einigen Stunden — bisweilen auch erst nach zwei oder drei Tagen — kristallinisch. Die entstandenen Kristalle preßte man auf Ton ab, löste sie in mäßig warmem Benzol und fällte

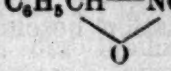
[1]) E. Beckmann, dies. Journ. [2] 56, 71 (1897).
[2]) Leipzig 1902.

mit Ligroin. Man erhielt auf diese Weise die neue Substanz in Form schwach gelb gefärbter, bei 106,5° schmelzender Kristalle, welche sich im Dunkeln gut hielten, beim längeren Liegen im Licht aber unter Rotfärbung allmählich Zersetzung erlitten. In Benzol lösten sie sich leicht auf, schwerer in Äther und Alkohol, kaum hingegen in Ligroin.

Es mag noch erwähnt werden, daß die Darstellung dieser und auch der weiteren nachfolgend beschriebenen Kondensationsprodukte dieser Art nicht gelang, wenn man mit Anwendung eines Lösungsmittels arbeitete. So trat selbst beim mehrstündigen Kochen der Komponenten in Benzollösung keine Wasserabspaltung ein, und der nach dem Abdunsten des Benzols verbleibende Rückstand wurde auch nach monatelangem Stehen nicht fest. Alkohol wirkte ähnlich ungünstig.

Die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Naphtylhydroxylamin hatte sich dem vorhin gegebenen Schema entsprechend vollzogen, so daß also das Reaktionsprodukt als

N-α-Naphtylbenzaldoxim,



zu bezeichnen war. Der Beweis für den angegebenen Reaktionsverlauf wurde, außer durch das chemische Verhalten der Substanz (vergl. die folgende Mitteilung) vor allem auch durch die Ergebnisse der Analysen erbracht:

0,2136 g gaben 10,5 ccm N bei 20° und 748 mm.
0,2132 g gaben 10,6 ccm N bei 15° und 743 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NO$:	Gefunden:	
N = 5,67	5,51	5,66 %.

Das Molekulargewicht wurde in gefrierendem Benzol zu M = 241, 249, 256 bestimmt; berechnet M = 247.

II. Kondensation mit Anisaldehyd.

Die Darstellung dieses Kondensationsproduktes erfolgte in der gleichen Weise, wie die des vorstehend beschriebenen. Dabei war aber große Sorgfalt auf die Verwendung eines reinen Anisaldehyds zu legen; denn es konnte nur dann ein sofortiges Festwerden des auf dem Wasserbad verflüssigten Reaktionsgemisches beim Erkalten erreicht werden, wenn ein

im Vakuum destillierter Anisaldehyd verarbeitet wurde. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte am besten so, daß man die erhaltenen Kristalle zunächst mit Äther behandelte, wodurch die dunkelfärbenden Verunreinigungen sofort in Lösung gingen und eine ziemlich reine Masse hinterblieb. Diese wurde in möglichst wenig Chloroform, dem besten Lösungsmittel für die Substanz, aufgenommen und mit Äther vorsichtig ausgefällt. Nach dem Absaugen wurde mit Äther gewaschen, bis jede Spur Rotfärbung verschwunden war, und dann auf Ton getrocknet. Die reinen, schwach gelblichen Kristalle schmolzen bei 159°. Sie sind ziemlich schwer löslich in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Die Analyse bestätigte das Vorliegen von

N-α-Naphtylanisaldoxim,

$$(CH_3O)C_6H_4CH\text{—}NC_{10}H_7\ (\alpha).$$
$$\diagdown\!\!\diagup$$
$$O$$

0,1664 g gaben 7,5 ccm N bei 18° und 759 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
N = 5,05	5,17 %.

Das Molekulargewicht wurde in gefrierendem Benzol zu M = 277, 283 bestimmt; berechnet M = 277.

Bezüglich des chemischen Verhaltens vergl. die folgende Mitteilung.

III. Kondensation mit Salicylaldehyd.

Die Gewinnung des hierbei resultierenden Produktes war derjenigen der beiden vorigen vollkommen analog. Es war nur darauf zu achten, daß der verwendete Salicylaldehyd absolut rein war, da sonst zähflüssige Massen erhalten wurden, welche erst nach wochenlangem Stehen erstarrten und sich — selbst nach dem Abpressen auf Ton — nur sehr schlecht umkristallisieren ließen. Die Reinigung des Präparates geschah am besten durch Lösen in heißem Methylalkohol. Beim Erkalten der Lösung fielen dann gelbe Kristallflocken aus, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 153° schmolzen. Die Reaktion war auch hier im erwarteten Sinne verlaufen, indem durch die Analyse die Entstehung von

N-α-Naphtylsalicylaldoxim,

$$C_6H_4(OH)CH{-}NC_{10}H_7\ (\alpha)$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$O$$

bestätigt wurde.

Mit Eisenchlorid lieferte N-Naphtylsalicylaldoxim eine Dunkelrotbraunfärbung. In Benzol und Äther löste es sich nur wenig.

0,2264 g gaben 10,1 ccm N bei 15° und 761 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
N = 5,32	5,23 %.

Das Molekulargewicht in siedendem Benzol betrug:

M = 276, 277, 277,5; berechnet 263.

B. Verhalten des N-α-Naphtylhydroxylamins gegenüber Phenylisocyanat.

Man suspendierte Naphtylhydroxylamin in trockenem Ligroin und fügte tropfenweise unter Umschütteln und guter Kühlung die berechnete Menge Phenylisocyanat hinzu. Zur Vermeidung einer zu lebhaften Reaktion, welche ein günstiges Ergebnis in Frage stellte, ließ man noch einige Zeit in der Kältemischung stehen, wobei öfter umgeschüttelt wurde. Wenn der Geruch nach Phenylisocyanat fast verschwunden war, nahm man das Gefäß aus der Eis-Kochsalzmischung heraus und ließ es gut verschlossen bei Zimmertemperatur bis zum anderen Tage stehen. Das Reaktionsprodukt wurde dann abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und aus Benzol-Ligroinmischung umkristallisiert.

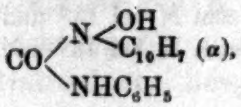
Bei Verwendung absolut salzsäurefreien Phenylisocyanats konnte man folgende bequemere Darstellungsweise ausführen.

Man löste Naphtylhydroxylamin in wenig Alkohol, so daß die Lösung möglichst konzentriert war. Zu der noch warmen Flüssigkeit gab man tropfenweise Phenylcyanat, bis eben ein bleibender Geruch nach diesem bemerkbar war. Alsdann fügte man tropfenweise so lange Wasser zu, bis eine geringe Trübung eintrat, welche durch Zusatz von etwas Alkohol wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Überließ man die Lösung jetzt sich selbst, so erstarrte sie allmählich zu einem Brei von weißen Kristallen, die abgesaugt und mit verdünntem Alkohol

gut ausgewaschen wurden. Einmaliges Umlösen aus verdünntem Alkohol lieferte sie in analysenreiner Form.

Das neue Produkt schmolz bei 126°. Seine alkoholische Lösung wurde durch wenig Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. Auf Grund dieser Tatsache und des nachstehend mitgeteilten Analysenergebnisses war anzunehmen, daß die Reaktion zwischen Naphtylhydroxylamin und Phenylisocyanat in der erwarteten Weise, d. h. also unter Bildung von

Phenyl-α-Naphtyl-Oxyharnstoff,



verlaufen war.

0,1266 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N = 10,07	10,17 %.

Nachschrift von E. Beckmann.

Im Anschluß an die vorstehenden Mitteilungen sei auf die Ergebnisse einiger Versuche hingewiesen, welche von W. Wortmann auf meine Veranlassung hin ausgeführt sind und welche die Vereinigung von Naphtylhydroxylamin mit

m-Nitrobenzaldehyd,
p-Tolylisocyanat und
Phenylsenföl

bezweckten. In allen drei Fällen verlief die Reaktion im erwarteten Sinne.

N-α-Naphtyl-m-Nitrobenzaldoxim,

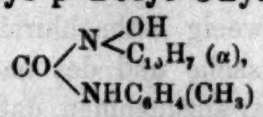
wurde durch direkte Kondensation molekularer Mengen Naphtylhydroxylamin und m-Nitrobenzaldehyd in der Wärme erhalten. In reinem Zustande schmolz die Substanz bei 147°.

0,1390 g gaben 11,4 ccm N bei 13° und 761 mm.
0,1420 g gaben 11,7 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet:	Gefunden:	
N = 9,59	9,7	9,65 %.

Das Molekulargewicht ergab sich in siedendem Aceton zu $M = 286, 294, 311$; berechnet $M = 292$.

α-Naphtyl-p-Tolyl-Oxyharnstoff,



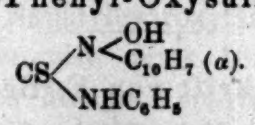
aus Naphtylhydroxylamin und p-Tolylisocyanat in benzolischer Lösung erhältlich, bildete aus Alkohol umkristallisierbare Kristalle vom Schmelzp. 147°. Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung der Substanz blau.

0,1560 g gaben 13,2 ccm N bei 13° und 746 mm.
0,1810 g gaben 15,2 ccm N bei 13° und 749 mm.

Berechnet:	Gefunden:	
N = 9,59	9,82	9,77 %.

Das Molekulargewicht wurde in siedendem Aceton bestimmt:
Gefunden $M = 252, 279, 321$; berechnet $M = 292$.

α-Naphtyl-Phenyl-Oxysulfoharnstoff,



Naphtylhydroxylamin und Phenylsenföl reagierten in benzolischer Lösung unter Abscheidung warzenförmiger Kristalle miteinander, welche bei 119° schmolzen. Ihre alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid schwarz gefärbt. Die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung.

0,3065 g gaben 0,2380 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88	10,78 %.

Das Molekulargewicht betrug in siedendem Aceton:
$M = 305, 333, 332$; berechnet $M = 294$.

Zur Kenntnis der N-α-Naphtylaldoxime;

von

Johannes Scheiber und **Paul Brandt.**

(Dritte[1]) Abhandlung über das Naphtylhydroxylamin.)

Bei der Kondensation N-substituierter Hydroxylamine mit Aldehyden entstehen bekanntlich die von der tautomeren

[1]) Vergl. Ber. 37, 3055 (1904) und die vorstehende Mitteilung.

Nebenform der Oxime derivierenden Alkylaldoxime, auch N-Äther genannt

$$RCHO + R'NH(OH) = \underset{\diagdown O \diagup}{RCH—NR'} + H_2O,$$

deren hauptsächlichste Eigenschaften diese sind:

1. Durch verdünnte und konzentrierte Mineralsäuren werden sie in die Komponenten gespalten.

Handelt es sich dabei um N-Arylaldoxime, so resultieren an Stelle des N-Arylhydroxylamins solche Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte, wie sie von E. Bamberger[1]) in eingehendster Weise erforscht worden sind.

Behandlung mit Natronlauge bewirkt ebenfalls Spaltung der N-Äther in die Komponenten. Die Arylhydroxylamine erleiden dabei aber wiederum Zersetzung.[2])

2. Sie addieren Phenylisocyanat unter Bildung sogen. Carbanilidoverbindungen:[3])

$$\underset{\diagdown O \diagup}{RCH—NR'} + C_6H_5NCO = \begin{array}{l} RCH——NR' \\ \quad | \qquad\qquad\quad > O. \\ N(C_6H_5)—CO \end{array}$$

Die Konstitution der entstehenden Substanzen konnte durch Abspaltung von CO_2 mittels Natriumalkoholat festgestellt werden, indem hierbei Amidine erhalten wurden, deren Synthese sich in einigen Fällen ermöglichen ließ.[4])

3. Durch Säurechloride und Säureanhydride werden die N-Äther in die ihnen isomeren Säureamide umgelagert:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{RCH—NR'} \longrightarrow RCONHR'.$$

Im einzelnen ist dabei die Wirkungsweise der verschiedenen Umlagerungsmittel nach den Studien E. Beckmanns[5]) diese:

Säurechloride, besonders Benzoylchlorid und Acetyl-

---

[1]) Ber. 33, 3600 (1900); 34, 61 (1901).

[2]) Vergl. z. B. Ber. 33, 113, 275 (1901).

[3]) Ber. 23, 3335 (1890).

[4]) Vergl. z. B. Dissertation Sandmann, Erlangen 1894; Dissertation Löscher, Leipzig 1899; Dissertation Wagner, Leipzig 1901.

[5]) Ber. 26, 2272 (1893); Dissertation Schwiesau, Erlangen 1894; Dissertation Schultz, Leipzig 1900.

chlorid[1]), lagern sehr leicht, häufig schon in der Kälte um. Bei höheren Temperaturen resultieren oft benzoylierte bezw. acetylierte Säureamide, besonders auch, wenn größere Mengen des Säurechlorids verwendet werden. Zur vollständigen Umlagerung sind nur geringe Mengen wirksamer Substanz notwendig, wandeln doch bereits zwei Tropfen Benzoylchlorid (= 0,045 g) bezw. 4 Tropfen Acetylchlorid (= 0,0456 g) 1 g N-Äther glatt um.[2]) Der ganze Prozeß ist aus diesem Grunde auch als ein katalytischer aufgefaßt worden.[3])

Benzoesäureanhydrid wirkt bei niederen Temperaturen nicht auf die N-Äther ein. Bei höherer Temperatur entsteht sodann gleich das benzoylierte Umwandlungsprodukt; beim längeren Erhitzen spaltet dieses die Benzoylgruppe indes wieder ab.[4])

Essigsäureanhydrid reagiert bedeutend leichter und liefert schon ohne Erwärmen die substituierten Säureamide, sowie deren Acetylderivate, letztere allerdings nur in geringen Mengen.[5])

Es lag sehr nahe, das Verhalten der durch Kondensation von Naphtylhydroxylamin mit Aldehyden darstellbaren Naphtylaldoxime[6]) nach den eben angedeuteten Richtungen hin zu studieren.

Hierbei zeigte sich zunächst, daß die Spaltung durch Mineralsäuren durchaus in der erwarteten Weise verlief. Es entstand neben dem betreffenden Aldehyd zwar nicht Naphtylhydroxylamin selbst, wohl aber eine Reihe von dessen Umwandlungsprodukten, unter denen Azoxynaphtalin vorwaltete. Natronlauge wirkte ähnlich.

Was sodann die Anlagerung von Phenylisocyanat angeht, so ließ sie sich aus bislang unbekannten Gründen leider nicht

---

[1]) Auch PCl_5 und $POCl_3$ bewirken analoge Umlagerung wie Benzoylchlorid. Das gleiche gilt von der Beckmannschen Mischung — bestehend aus einem mit HCl-Gas gesättigten Gemenge von Eisessig und Essigsäureanhydrid.

[2]) Ber. 26, 2274, 2278 (1893).

[3]) Ber. 26, 2281 (1893). [4]) Ber. 26, 2275 (1893).

[5]) Ber. 26, 2278 (1893).

[6]) Vergl. die vorhergehende Mitteilung.

erreichen. Die Reaktionsmischungen waren wenigstens so schwierig zu verarbeiten, daß eine Isolierung eventuell in ihnen enthaltener Carbanilidoverbindung nicht gelungen ist.

Von größerem Interesse aber war das Verhalten der Naphtyl-N-Äther bei der Umlagerung mittels der vorhin genannten Agentien, weshalb hierüber etwas eingehender berichtet sei.

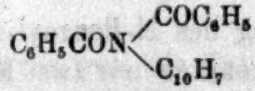
Bei Anwendung von Benzoylchlorid freilich zeigte sich nichts Unerwartetes. Naphtylbenzaldoxim ging in Benzoesäurenaphtamid über und Naphtylanisaldoxim lieferte Anissäurenaphtamid. Acetylchlorid wirkte ähnlich.

Eine bei N-Äthern bislang nicht beobachtete Erscheinung zeitigte indes das Studium des Einflusses von Benzoesäureanhydrid. Wortmann[1]) nämlich, welcher auf Veranlassung von E. Beckmann als erster Benzoesäureanhydrid auf Naphtylbenzaldoxim bei erhöhter Temperatur und ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels einwirken ließ, beobachtete hierbei das alleinige Entstehen von N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol. Dieses Resultat schien darauf hinzudeuten, daß neben der Umlagerung zum isomeren Säureamid

noch eine Oxydation vor sich gegangen war, bei welcher das in β-Stellung zum α-ständigen N-Atom befindliche H-Atom zur OH-Gruppe oxydiert worden war:

$$C_6H_5CONHC_{10}H_7 + O = C_6H_5CONHC_{10}H_6(OH)\,(\beta).$$

Dieses Ergebnis war aber noch aus einem anderen Grunde mit den bisherigen Erfahrungen nicht im Einklang. Denn nach dem, was vorhin über die Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N-Äther gesagt ist, hätte ja nicht Benzoesäurenaphtamid bezw. — wenn Oxydation stattfand — N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol entstehen dürfen, sondern Benzoesäurebenzoylnaphtamid



bezw. N-Dibenzoyl-1,2-amidonaphtol,

[1]) Dissertation, Leipzig 1903.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!N.C_{10}H_6(OH).$$

Es erschien deshalb nicht unlohnend, eine Aufklärung dieser Anomalien zu suchen, was uns von Herrn Geheimrat E. Beckmann in liebenswürdigster Weise gestattet wurde. Die erzielten Ergebnisse bilden den Inhalt des Folgenden.

Nachdem uns eine genaue Untersuchung des Einflusses von Benzoesäureanhydrid auf Naphtylbenzaldoxim von der Richtigkeit des Wortmannschen Befundes überzeugt hatte, wandten wir uns dem Studium der Wechselwirkung zwischen Naphtylanisaldoxim und Benzoesäureanhydrid zu. Die einander völlig entsprechende Struktur der genannten N-Äther ließ hierbei von vornherein auch bei beiden einen analogen Reaktionsverlauf erwarten, der alsdann zum N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol,

$$C_6H_4(OCH_3)CONHC_{10}H_6(OH),$$

hätte führen müssen. Erfolgte indes — wider Erwarten — die Reaktion in der bei N-Äthern sonst üblichen Weise, so war die Bildung von Anissäurenaphtamid,

$$C_6H_4(OCH_3)CONHC_{10}H_7,$$

bezw. Anissäurebenzoylnaphtamid,

$$C_6H_4(OCH_3)CON\!\!<\!\!\begin{matrix} COC_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix},$$

vorauszusetzen.

Wie sich aber bald zeigte, entstand keine dieser Substanzen. Als einziges Reaktionsprodukt (neben ätherlöslichen Zersetzungsprodukten) wurde vielmehr die gleiche Verbindung wie bei der Anwendung von Naphtylbenzaldoxim erhalten, nämlich

N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol.

Dieses Ergebnis überraschte im höchsten Maße und ließ eine Aufklärung des Reaktionsverlaufs doppelt erwünscht erscheinen.

Für die Entstehung des N-Benzoyl-1,2-amidonaphtols aus den beiden N-Äthern konnten nur zwei Möglichkeiten in Frage kommen.

Die erste war diese. Es konnte sich infolge einer mit Oxydation verbundenen Umlagerung primär N-Anisoyl-1,2-

amidonaphtol gebildet haben, aus dem dann bereits in statu nascendi die Anisoylgruppe durch Benzoyl verdrängt worden war.

Eine Entscheidung hierüber war durch das Studium der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol herbeizuführen. Wie sich aber bald zeigte, war die Anisoylgruppe zwar teilweise durch die Benzoylgruppe verdrängbar; denn es war möglich, die Entstehung eines Gemisches von N-Benzoyl- und N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol nachzuweisen. Die Menge dieses Gemisches war indes nur gering im Vergleich zu dem Hauptprodukte der Reaktion, welches als N-Anisoyl-O-benzoyl-1,2-amidonaphtol identifiziert werden konnte. Das Benzoesäureanhydrid hatte somit in erster Linie benzoylierend auf das H-Atom der OH-Gruppe gewirkt, ein Vorgang, der trotz Anwendung eines großen Überschusses von Benzoesäureanhydrid bei dessen Reaktion mit Naphtylbenz- bezw. -anisaldoxim nicht zu beobachten gewesen war. Zur Aufklärung des zur Diskussion stehenden Vorganges war die erste untersuchte Möglichkeit demnach nicht geeignet.

Zum zweiten war in Betracht zu ziehen, daß Benzoesäureanhydrid nicht umlagernd, sondern spaltend auf die N-Äther gewirkt habe. Dabei mußte jedesmal Naphtylhydroxylamin entstehen, von dem ein gleichartiges Verhalten gegenüber Benzoesäureanhydrid anzunehmen war, gleichgültig, ob Benzaldehyd oder Anisaldehyd das zweite Spaltstück darstellte. Da der Übergang von N-Arylhydroxylaminen in Verbindungen vom Typ des Amidophenols geradezu charakteristisch ist, so war die Entstehung von Derivaten eines Amidonaphtols im vorliegenden Fall sofort plausibel, wenn es gelang, nachzuweisen, daß Naphtylhydroxylamin durch Benzoesäureanhydrid im Amidonaphtol bezw. ein Derivat übergeführt wird. Diesbezügliche Versuche waren in der Tat erfolgreich, womit einwandfrei erwiesen sein dürfte, daß Benzoesäureanhydrid auf die Naphtylaldoxime nicht umlagernd, sondern nur spaltend einwirkt.

Nachdem es gelungen war, die Entstehung des N-Benzoyl-1,2-amidonaphtols sowohl aus Naphtylbenz- wie -anisaldoxim zu erklären, wurde das Verhalten des Essigsäureanhydrids zum Anis-N-Äther geprüft. Die Einwirkung des Anhydrids war die erwartete, indem ebenfalls zunächst Spaltung in die Kompo-

nenten und darauf Überführung des Naphtylhydroxylamins in N-Acetyl-1,2-amidonaphtol stattfand.

Die gegebene Erklärung des Reaktionsverlaufs hatte damit eine weitere Stütze erfahren.

Das Ergebnis der Untersuchung ist insofern von einiger Bedeutung, als es die anscheinende Ausnahme von den bislang stets bestätigten Umlagerungsregeln der N-Äther beseitigte. Wären die Naphtylaldoxime nicht relativ leichter spaltbar als andere N-Äther, so würden die Säureanhydride wohl ebenso gut in der „normalen" Weise wirken, wie es die Säurechloride tun.

Von einigem Interesse ist sodann vielleicht die Feststellung der Tatsache, daß das Naphtylhydroxylamin durch die genannten Säureanhydride lediglich nach der 1,2-, nicht aber nach der 1,4-Stellung umgelagert wird. Denn beim Phenylhydroxylamin wird nach den Untersuchungen Bambergers[1]) gerade Umwandlung nach der 1,4-Stellung bevorzugt.

Experimentelles.

A. Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Naphtylbenzaldoxim.

Da es sich zunächst als notwendig erwies, das bereits von Wortmann studierte Verhalten des Naphtylbenzaldoxims gegenüber Benzoesäureanhydrid aus eigener Anschauung kennen zu lernen, wurde im Anschluß an die hierüber vorliegenden Angaben verfahren, wie folgt:

[1]) Ber. 31, 1500 (1898). Wäßrige Schwefelsäure lagert Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol um; alkoholische Schwefelsäure bezw. Salzsäure lassen neben p-Amidophenol (40 % bezw. 28 %) noch o-Amidophenol (10 % bezw. 11 %) entstehen. Ob Benzoesäureanhydrid Phenylhydroxylamin umlagert, ist nicht bekannt. Schönermark (Dissertation, Erlangen 1895) erhielt lediglich Substitutionsprodukte, als er die Komponenten in ätherischer Lösung zusammenbrachte. Ob sich diese beim Schmelzen umlagern, ist nicht angegeben. Naphtylhydroxylamin wird nach Wortmann (Dissertation, Leipzig 1903) in ätherischer Lösung durch Benzoesäureanhydrid in Dibenzoylnaphtylhydroxylamin übergeführt, aus dem beim Schmelzen Dibenzoyl-1,2-amidonaphtol entsteht. Das Studium der Einwirkung von Mineralsäuren auf Naphtylhydroxylamin ist noch nicht abgeschlossen.

Reines Naphtylbenzaldoxim wurde mit der halben bis doppelt molekularen Menge Benzoesäureanhydrid verrieben und die derart erhaltene Mischung in ein auf 110°—115° erwärmtes Paraffinbad gebracht, was fast sofort mit einer erheblichen Erhöhung der Temperatur des sich verflüssigenden Gemisches gegenüber der Temperatur des Ölbades verbunden war. Nach etwa einer Stunde wurde das Reaktionsprodukt — eine schwarzbraune, stark nach Benzaldehyd riechende Masse — zur Entfernung des Benzoesäureanhydrids wiederholt mit Wasser ausgekocht. Der verbleibende Rückstand wurde nach dem Erstarren mit Äther gewaschen und schließlich aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei feine, glänzende, fast weiße Blättchen vom Schmelzp. 248°—249° erhalten wurden. Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und sonstiges Verhalten zeigten einwandfrei, daß die erhaltene Verbindung

N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol

sei. Ein direkter Vergleich mit einem synthetisch gewonnenen Produkt[1]) beseitigte auch den letzten Zweifel hieran.

Ein anderes als das genannte Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Wortmanns Befund war also bestätigt worden.

B. Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Naphtylanisaldoxim.

Molekulare Mengen von Naphtylanisaldoxim und Benzoesäureanhydrid wurden gut miteinander vermischt und im Reagensrohr mit eingesenktem Thermometer im Ölbad langsam erhitzt. Dabei zeigte sich nach kurzer Zeit Eintritt einer Reaktion durch plötzliche Temperatursteigerung innerhalb der Reaktionsmischung an. Sobald dieser Punkt erreicht war hielt man die Temperatur des Ölbades ungefähr konstant und wartete, bis sich die Temperaturunterschiede innen und außen ausgeglichen hatten. Alsdann wurde das dunkelbraun gefärbte und ziemlich stark nach Anisaldehyd riechende Reaktionsprodukt noch vor dem Erstarren in Wasser gegossen und zur Zerstörung und Entfernung des Benzoesäureanhydrids wiederholt ausgekocht. Der Rückstand, eine beim Erkalten er-

[1]) Vergl. hierzu die folgende Mitteilung „Über einige Derivate des 1,2-Amidonaphtols".

starrende braune Substanz, wurde wiederholt mit Äther zur Entfernung färbender Verunreinigungen gewaschen, und die hierbei resultierende helle, kristallinische Masse endlich noch aus Methylalkohol umkristallisiert. Auf diese Weise wurden schließlich weiße glänzende Kriställchen erhalten, deren Schmelzp. 248°—249° war.

Aufarbeiten des Waschäthers lieferte außer einer geringen Menge des eben erwähnten Stoffes keine anderen greifbaren Produkte.

Die erhaltene Substanz erwies sich als völlig löslich in schwach erwärmter Natronlauge; Zusatz von Säuren fällte sie unverändert wieder aus. Es mußte also ein durch Metall ersetzbares H-Atom in der Verbindung vorhanden sein. Das erwartete N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol lag aber nicht vor, denn dieses schmilzt bei 243°; außerdem zeigte eine Mischung von ihm und der fraglichen Substanz einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich ca. 225°. Auch die analytischen Daten widersprechen der erst gehegten Vermutung.

0,2138 g gaben 0,6100 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.
0,1718 g gaben 0,4874 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

Molekulargewichtsbestimmung: Phenol (K = 74), Gefriermethode.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{18}H_{15}NO_3$:	$C_{17}H_{13}NO_2$:		
C =	73,72	77,57	77,83	77,36 %
H =	5,12	4,94	5,29	5,06 „.
M =	293	263	266, 256, 269.	

Und es ergab sich schließlich die überraschende Tatsache, daß zwar nicht N-Anisoyl-, wohl aber N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol vorlag. Ein Vergleich der erhaltenen Zahlenwerte mit den für diese Substanz berechneten, ferner der gleiche Schmelzpunkt und das ganze Verhalten der fraglichen Verbindung rechtfertigten diesen Schluß durchaus.

Außer in der vorbeschriebenen Art wurde die Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Naphtylanisaldoxim auch in der Weise studiert, daß man die Komponenten in Chloroform gelöst zusammengab. Beim Stehenlassen derartiger Mischungen trat allmählich Dunkelfärbung ein. Nach dem Verdunsten

---

[1]) Vergl. die folgende Mitteilung.

des Lösungsmittels hinterblieb zunächst eine rotbraune, harzige und halbfeste Masse, in der sich nach mehreren Wochen Ansätze zur Kristallisation zeigten. Nach vier Monaten war schließlich die ganze Mischung mit Kristallen durchsetzt. Beim Aufarbeiten derselben nach der vorhin angegebenen Methode wurde ebenfalls lediglich N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol erhalten, wenn die Komponenten im Mol.-Verhältnis 1:1 miteinander vermischt gewesen waren. Bei Anwendung eines Überschusses von Benzoesäureanhydrid resultierte nebenher noch wenig N-Benzoyl-O-benzoyl-1,2-amidonaphtol vom Schmelzpunkt 229°—230°. [1])

C. Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol.

Die Ausführung des aus den in der Einleitung angegebenen Gründen als notwendig erachteten Versuchs der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol geschah in der Weise, daß die Komponenten im Verhältnis von 2:1 Mol. gut verrieben und die erhaltene Mischung alsdann im Ölbad erhitzt wurde. Bis zu 200° konnte aber keine Erhöhung der Innentemperatur gegenüber der Außentemperatur konstatiert werden, obwohl andere Anzeichen (wie Gasentwicklung und Braunfärbung) den Eintritt irgend welcher Reaktion verrieten. Das heiße, noch flüssige Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, mehrmals mit diesem ausgekocht und dann mit Äther gereinigt.

Der so erhaltene, fast weiße Rückstand ging mit Natronlauge nur zum geringen Teil in Lösung, was die hauptsächliche Entstehung einer in der OH-Gruppe benzoylierten Verbindung anzeigte. Tatsächlich gelang es, die in Natronlauge unlösliche Substanz mit N-Anisoyl-O-benzoyl-1,2-amidonaphtol [2]) zu identifizieren, denn sie zeigte nicht nur den gleichen Schmelzpunkt wie das Vergleichspräparat (191° gegenüber 189°—190°), sondern ließ sich auch mit diesem zusammenschmelzen, ohne daß hierbei eine Depression eintrat.

Der in Natronlauge lösliche Teil des Rohprodukts wurde mit Salzsäure gefällt und die Fällung aus Methylalkohol um-

[1]) Vergl. die folgende Mitteilung.
[2]) Vergl. die folgende Mitteilung.

kristallisiert. Hierbei wurden schwach rosa gefärbte Kristalle erhalten, welche bei 224° schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch bei Wiederholung des Umkristallisierens beibehielten. Da N-Benzoyl- und N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol bedeutend höher schmelzen (249° bezw. 243°), tauchte die Vermutung auf, es möchte ein Gemisch dieser beiden vorliegen. Schmelzpunktsversuche bestätigten dies; denn ein Gemisch der beiden synthetisch gewonnenen Substanzen zu gleichen Teilen verflüssigte sich bei ca. 225° und behielt diesen Schmelzpunkt auch bei, als man es — wieder zu etwa gleichen Teilen — mit dem hier vorliegenden, in Natronlauge löslichen Reaktionsprodukt verrieben hatte. Andere Nachweise für das Vorliegen einer Mischung der genannten Verbindungen versagten wegen der Ähnlichkeit der zu trennenden Stoffe hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften.

Da jedoch die eben skizzierte Umsetzung zwischen Benzoesäureanhydrid und N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol aber offensichtlich eine glatte Entstehung von N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol nicht erklärlich zu machen geeignet war, bot eine exakte Trennung des erwähnten Gemisches ohnehin kein sonderliches Interesse.

D. Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Naphtylhydroxylamin.

Ohne Lösungsmittel.

Ein Gemisch von Benzoesäureanhydrid ($^1/_2$, 1 und 2 Mol.) mit Naphtylhydroxylamin (1 Mol.) verflüssigt sich wenige Augenblicke nach seiner Bereitung unter heftigem Aufschäumen und erheblicher Temperatursteigerung (bis zu ca. 100°). Sorgt man von vornherein für gute Kühlung, so kann man die Temperatur zwar bei 25°—30° halten; in allen Fällen entstand indes eine schwarzbraune, harzartige Masse, welche durchaus keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigte und auch durch die bei den vorigen Versuchen mit Vorteil angewendete Reinigungsmethode das Herausarbeiten einheitlicher reiner Substanzen nicht gestattete.

In alkoholischer Lösung.

Ein ganz anderes Verhalten zeigte eine Mischung der Komponenten indes, wenn Alkohol als Verdünnungsmittel zugesetzt war. Man verfuhr dabei so, daß man beide Substanzen

für sich in Alkohol löste und die Lösungen mischte. Während ein Teil der so erhaltenen Flüssigkeit sich selbst mehrere Tage lang überlassen blieb, wurde ein anderer mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beide Teile ergaben gleiche Resultate. Denn versetzte man die alkoholischen Flüssigkeiten nach der einen oder anderen Vorbehandlung mit Wasser, so trat eine milchige Trübung ein, die nach und nach in eine kristallinische Abscheidung überging. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther ging das Reaktionsprodukt mit Natronlauge fast vollständig in Lösung und ließ sich durch Zusatz von Salzsäure daraus leicht wieder abscheiden. Öfteres Umkristallisieren aus Methylalkohol ergab schließlich bei 247° bis 248° schmelzende, schwach rosa gefärbte Kriställchen, die durch einen Vergleich mit synthetischem oder aus Naphtylanisaldoxim mittels Benzoesäureanhydrid gewonnenem N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol als solches erkannt wurden.

Der geringe, in Natronlauge unlösliche Teil zeigte nach der Reinigung einen Schmelzpunkt von 212°—213°. Es dürfte wohl ein infolge hartnäckig anhaftender Nebenprodukte schwer zu reinigendes dibenzoyliertes 1,2-Amidonaphtol (Schmelzpunkt 230°) sein.

E. Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf 1,2-Amidonaphtol.

(Vergl. hierüber die folgende Mitteilung.)

F. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Naphtylanisaldoxim.

Molekulare Mengen der beiden Substanzen wurden vermischt und vorsichtig erwärmt, wobei sehr bald lebhafte Reaktion unter Aufsieden und intensiver Dunkelfärbung eintrat. Nach eintägigem Stehen wurde die zähflüssige Masse mit Äther verrührt, wobei nach dem Abfiltrieren der die Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte enthaltenden ätherischen Lösung eine schwach rot gefärbte feste Abscheidung zurückblieb. Diese wurde mehreremal aus verdünntem Methylalkohol unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert und derart in Gestalt schwach gelb gefärbter Blättchen vom Schmelzpunkt 233,5° erhalten.

Bei der Annahme, daß die Reaktion in analoger Weise wie bei Verwendung von Benzoesäureanhydrid verlaufen sei, hätte sich N-Acetyl-1,2-amidonaphtol bilden müssen. Dieses ist bekannt[1]) und konnte durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1,2-Amidonaphtol leicht synthetisch in Form glänzender, bei 234° schmelzender Blättchen erhalten werden.

Beim Zusammenschmelzen des synthetischen Produktes mit dem aus dem N-Äther gewonnenen Präparat war eine Depression nicht zu konstatieren. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Naphtylanisaldoxim hatte also zur Entstehung von

N-Acetyl-1,2-amidonaphtol

geführt.

Beim Arbeiten in Chloroformlösung wurde das gleiche Resultat erzielt.

Über einige Derivate des 1,2-Amidonaphtols;

von

Johannes Scheiber und **Paul Brandt.**

Im Verlauf der vorstehend beschriebenen Untersuchung über die Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Naphtylbenzaldoxim und Naphtylanisaldoxim erwies es sich als notwendig, einige Benzoyl- bezw. Anisoylderivate des 1,2-Amidonaphtols synthetisch darzustellen. Da diese Produkte in der Literatur z. T. überhaupt nicht erwähnt sind, z. T. aber auf anderen Wegen als dem von uns eingeschlagenen gewonnen wurden, so sei es gestattet, über unsere Versuche kurz zu berichten.

N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol.

Über die synthetische Gewinnung des N-Benzoyl-1,2-amidonaphtols existieren mehrere Angaben. So erhielt es W. Böttcher[2]) durch Reduktion von α-Nitro-β-naphtolbenzoat in Form farbloser, bei 245° schmelzender Blättchen. Sodann

[1]) Ber. 16, 1938 (1883); 25, 3433 (1892).
[2]) Ber. 16, 1935 (1883).

hat es Wortmann[1]) aus Dibenzoyl-1,2-amidonaphtol[2]) durch Abspaltung der am O sitzenden Benzoylgruppe mittels Natriumalkoholat dargestellt. Außer nach dieser Methode gewannen wir es auch mit Vorteil durch direkte Benzoylierung von 1,2-Amidonaphtol mit Benzoesäureanhydrid im Anschluß an eine Vorschrift, welche O. N. Witt und J. Dedichen[3]) für die Darstellung von N-Benzoyl-1,4-amidonaphtol gegeben haben.

15 g 1,2-Amidonaphtolchlorhydrat wurden mit 7,5 g wasserfreiem Natriumacetat gut verrieben und mit einer Lösung von 15 g Benzoesäureanhydrid in 50 g Eisessig übergossen. Hierauf wurde $1^1/_2$—2 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt, die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und die entstehende Fällung nach dem Auswaschen mit viel heißem Wasser aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Derartig dargestelltes N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol schmolz bei 248°.

Dianisoyl-1,2-amidonaphtol.

1,2-Amidonaphtol wurde in Natronlauge gelöst und die Lösung unter kräftigem Schütteln so lange mit Anisoylchlorid versetzt, als eine Vermehrung der sich abscheidenden, dunkelroten körnigen Masse zu beobachten war. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde letztere durch Behandlung mit Äther entfärbt. Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser sowie Umkristallisieren aus Methylalkohol, event. unter Zusatz von Tierkohle, lieferte ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 215°. Die Analysen und eine Molekulargewichtsbestimmung ergaben die für ein dianisoyliertes Amidonaphtol berechneten Werte.

0,1256 g gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
0,1874 g gaben 0,4957 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.
Molekulargewichtsbestimmung: Phenol, $K = 74$, Gefriermethode.

Berechnet für $C_{26}H_{21}NO_5$:	Gefunden:	
C = 73,07	72,53	72,15 %
H = 4,70	5,41	4,96 „
M = 427	396,	393.

[1]) Dissertation, Leipzig 1903, S. 36.
[2]) Erhalten durch Benzoylieren von 1,2-Amidonaphtol oder durch Schmelzen von Dibenzoylnaphtylhydroxylamin.
[3]) Ber. 29, 2954 (1896).

Die Substanz ist außer in Äther und Petroläther in den üblichen organischen Solventien löslich.

N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol.

Aus der eben beschriebenen Verbindung ließ sich durch Behandlung mit alkoholischem Natrium leicht die am O sitzende Anisoylgruppe abspalten, worauf Salzsäure aus der alkalischen, mit Wasser verdünnten Lösung eine Substanz fällte, welche nach dem Reinigen goldartig glitzernde Blättchen vom Schmelzpunkt 241°—243° darstellte.

Die Analysen bestätigten das Vorliegen eines Monoanisoylamidonaphtols, welches wegen seiner Löslichkeit in Natronlauge naturgemäß die Anisoylgruppe am N haben muß.

0,1800 g gaben 0,4842 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.
0,2600 g gaben 0,6895 g CO_2 und 0,1194 g H_2O.
Molekulargewichtsbestimmung: Phenol, $K = 74$, Gefriermethode.

Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_3$:	Gefunden:	
C = 73,72	73,39	72,35 %
H = 5,12	6,00	5,12 „
M = 293	270,	268.

N-Benzoyl-O-anisoyl-1,2-amidonaphtol.

Das rohe N-Benzoyl-O-anisoyl-1,2-amidonaphtol wurde durch Behandlung von N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol mit Anissäurechlorid in natronalkalischer Lösung gewonnen. Nach der Reinigung zeigte es den Schmelzp. 181°.

0,1114 g gaben 0,3066 g CO_2.
0,1388 g gaben 0,0708 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{19}NO_4$:	Gefunden:
C = 75,57	75,05 %
H = 4,79	5,61 „.

Bessere als die angegebenen Verbrennungsresultate waren nicht zu erzielen, was einmal durch die schwierige Reindarstellung der Substanz, zum anderen aber auch durch die Bildung schwer zu verbrennender Zersetzungsprodukte beim Erhitzen erklärlich war. Daß aber tatsächlich die gesuchte Verbindung vorlag, bewies ihr Verhalten bei der Spaltung mit alkoholischem Natron, indem hierbei N-Benzoyl-1,2-amidonaphtol regeneriert wurde.

N-Anisoyl-O-benzoyl-1,2-amidonaphtol.

Die Darstellung eines N-anisoylierten und O-benzoylierten 1,2-Amidonaphtols war durch Benzoylieren von N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol leicht auszuführen. Die reine Verbindung schmolz bei 189°.

0,1283 g gaben 0,3539 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.

Molekulargewichtsbestimmung: Phenol, $K = 74$, Gefriermethode.

Berechnet für $C_{25}H_{19}NO_4$:	Gefunden:
C = 75,57	75,21 %
H = 4,79	5,33 „
M = 397	365, 359, 369.

Die Substanz erwies sich als löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Äther und Petroläther ausgenommen.

Behandlung mit Natriumalkoholat spaltete die am O sitzende Benzoylgruppe wieder ab und führte zur Rückbildung von N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol.

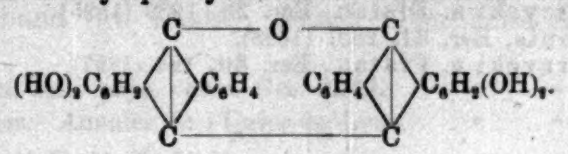
Neue Synthese von Anthracenabkömmlingen;

von

Hans von Liebig.

(Vorläufige Mitteilung aus der chemischen Arbeitsstätte der Universität Gießen.)

Schmilzt man die drei Dioxybenzole bei Temperaturen zwischen 200° und 300° mit Mandelsäure zusammen, so bilden sich in der Resorcinschmelze lediglich die Dioxydiphenylmethancarbonsäuren, in der Brenzcatechin- und der Hydrochinonschmelze dagegen neben den Dioxydiphenylmethancarbonsäuren schön kristallisierende Farbstoffe, welche in ihrem Verhalten den Dioxyanthrachinonen gleichen (Chinizarin und Hystazarin), ihrer Bildung und Zusammensetzung nach aber keine Anthrachinone, sondern Mesoäther des Dianthranols sind. Sie lassen sich durch ihre Unlöslichkeit in Soda leicht von den gleichzeitig entstehenden Dioxydiphenylmethancarbonsäuren trennen.



2,3; 2′,3′-Tetroxydianthranolmesoäther.

Aus Brenzcatechin und Mandelsäure. Bronzefarbene, glänzende vier- und mehreckige Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt 264°. In Benzol und Alkohol mit roter Farbe, in Natron- und Kalilauge mit blauer Farbe löslich.

0,1130 g, 0,1007 g Substanz gaben 0,3208 g, 0,2864 g CO_2 und 0,0360 g, 0,0320 g H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{16}O_5$:	Gefunden:	
C	77,77	77,42	77,56 %
H	3,70	3,53	3,53 „.

1,4; 1′,4′-Tetroxydianthranolmesoäther.

Aus Hydrochinon und Mandelsäure. Violettrote Nadeln aus Benzol. Schmelzp. 298°. In Benzol und Alkohol mit roter Farbe; in Kali- und Natronlauge mit violetter Farbe löslich.

0,1228 g Substanz gaben 0,3517 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{16}O_5$:	Gefunden:
C	77,77	78,10 %
H	3,70	3,80 „.

2,5-Dioxydiphenylmethancarbonsäurelacton.[1])

Aus Hydrochinon und Mandelsäure. Färbt sich mit Schwefelsäure zuerst gelb, dann braun. Schmelzpunkt 157°. (Bistrzycki und Flatau geben 153°—154° an.)

0,1479 g Substanz gaben 0,4026 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C	74,33	74,28 %
H	4,42	4,50 „.

2,4-Dioxydiphenylmethancarbonsäurelacton.[2])

Aus Resorcin und Mandelsäure. Schmelzp. 183°. Von Simonis (Bistrzycki) bereits beschrieben. In kochendem Wasser nicht löslich. Färbt sich mit starker Schwefelsäure zuerst rosa, dann rot, dann prachtvoll lila; dann allmählich wieder rot.

Auch das 2-Oxy-4-methyldiphenylmethancarbonsäurelacton[3]) (aus Mandelsäure und m-Kresol, Schmelzpunkt 124°) löst sich in starker Schwefelsäure allmählich schön lila, später bräunlich. Die nähere Untersuchung der aus farbtheoretischen Gründen und wegen ihrer Bildungsweise — Präexistenz der Mittelbindung — interessanten Abkömmlinge ist in Angriff genommen.

---

[1]) Bistrzycki u. Flatau, Ber. 28, 1989 (1895).
[2]) Simonis, Ber. 31, 2821 (1898).
[3]) Bistrzycki u. Flatau, Ber. 30, 124 (1897).

Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromoester der Fettsäuren. Neue Synthese von Ketonsäureestern;

von

J. Zeltner.

Im Jahre 1901 habe ich, dem Vorschlage von Prof. S. N. Reformatzky folgend, die para-Tolyloxypivalinsäure dargestellt durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von p-Tolylaldehyd und α-monobromisobuttersaurem Äthyl.[1]) Nach der gewöhnlichen Bearbeitung des Reaktionsgemisches habe ich eine Flüssigkeit bekommen, welche ohne Zersetzung bei 15 mm Druck und 172°—175° siedete. Wie die Analyse dieser Verbindung zeigte, war sie der erwartete Oxysäureester, der beim Verseifen mit Lauge das entsprechende Salz lieferte, aus welchem man unschwer die Oxysäure selbst bekommen konnte. Die physikalischen Konstanten des Oxyesters (Brechungsvermögen) entsprachen auch der Erwartung, und so bestand über die Natur dieser Verbindung kein Zweifel.

Zu dieser Zeit hatten Grignard[2]) und andere Chemiker eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht, in welchen das Zink durch das Magnesium ersetzt war, zur Erzielung von Synthesen, die früher nur mit zinkorganischen Verbindungen ausgeführt waren. Auf Vorschlag von Prof. S. N. Reformatzky habe ich nun das Zink durch Magnesium in der Darstellungsmethode der Oxysäuren aus Bromoestern, Carbonylverbindungen und Zink zu ersetzen versucht; jedoch habe ich keine Oxysäuren bekommen: die Reaktion verläuft anormal.

Magnesium und α-monobromisobuttersaures Äthyl.

In einen Kolben mit Rückfluß bringt man 1 g Mol. Magnesiumband (ev. Draht), dessen Oberfläche mittels Glas-

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1902.

[2]) Thèses. Annales de l'Univ. de Lyon.

papier gereinigt war. Darauf gießt man ein Gemisch von 25—50ccm reinem entwässerten Äther und bromisobuttersaurem Äthyl (1 g Mol.). Es ist nicht notwendig, den Bromoester tropfenweise, wie z. B. Äthyljodid, hinzuzufügen. Schon nach 5 Minuten fängt gewöhnlich die Reaktion an: die Flüssigkeit trübt sich, erwärmt sich und nach Verschwinden der Trübung fängt der Äther zu sieden an, und es beginnt die Auflösung des Magnesiums. Man muß den Kolben mit kaltem Wasser kühlen, und bei größeren Quantitäten (75 g Bromoester) ist es gut, den Kolben in Eiswasser zu halten. Nach einer Stunde ist das Magnesium bis auf einige Splitter gelöst und die Reaktion hat aufgehört. Auch in diesem Falle ist die Beschaffenheit des angewandten Äthers von großer Wichtigkeit: bei der Anwendung von trockenem und reinem Äther fängt die Reaktion rasch an, und man braucht keine katalytisch wirkenden Reaktionserreger, wie z. B. Jod zu Hilfe zu rufen; bei feuchtem oder nicht genügend reinem Äther kann man wohl mittels Jod eine Reaktion hervorrufen, aber die Ausbeuten werden stark verringert. In manchen Fällen ist es gut, die Reaktion in einem Gemisch gleicher Volumen von Benzol und Äther zu führen; die resultierende Mg-organische Verbindung löst sich besser in diesem Gemische, was für die weiterfolgende Einwirkung einer Carbonylverbindung von Wichtigkeit ist.

Nach dem Auflösen des Magnesiums habe ich ein g-Mol. von p-Toluylaldehyd hinzugefügt; falls die erste Phase der Reaktion analog der Einwirkung von Zn auf Bromoester verläuft, so müßte man nach Einwirkung von Aldehyd die Entstehung einer metallorganischen Verbindung erwarten, deren Zersetzung mit Wasser zum schon früher von mir dargestellten Äthylester der p-Tolyloxypivalinsäure führen sollte. Und wirklich, beim Eintröpfeln von p-Tolylaldehyd entsteht eine Reaktion, es bildet sich zuerst eine Trübung und dann ein in Äther unlöslicher, manchmal kristallinischer, manchmal schmieriger Niederschlag. Aber bald hört die Reaktion auf und die letzten Portionen des Aldehyds bewirken keine Einwirkung. Mit einem Mol. des Bromoesters reagiert also nicht ein Mol. von p-Tolylaldehyd, sondern weniger. — Nach Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser und Auflösen des ausge-

schiedenen Magnesiumhydroxyds in verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Öl, welches mit Äther aufgenommen wurde. Der ätherische Auszug wurde über Chlorcalcium getrocknet und dann abdestilliert; aber anstatt des erwarteten Esters der Oxysäure, welcher, wie gesagt, eine Flüssigkeit darstellt, bekommt man ein Öl und prachtvolle, manchmal einige Centimeter lange Kristalle. Das Öl bestand hauptsächlich aus p-Tolylaldehyd und einem Produkte vom Geruch des Acetessigäthylesters. Die Kristalle wurden auf einem Tonteller scharf abgepreßt und aus Äther umkristallisiert, in welchem sie in der Wärme sich besser auflösen, als bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Erkalten der Lösung bekommt man schöne glänzende Nadeln. Nach dreimaligem Umkristallisieren dieses Produktes aus Äther war das Produkt rein; es schmolz konstant bei 138°—139°. Die Ausbeuten sind gering.

Seine Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,1373 g Substanz gaben 0,3742 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.
2. 0,1490 g Substanz gaben 0,4049 g CO_2 und 0,1082 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	73,80	74,33	74,11 %
H	7,70	7,91	8,07 „.

Dieser Körper ist sehr stabil gegenüber der Einwirkung von Schwefelsäure, welche ihn weder bei gewöhnlicher, noch bei hoher Temperatur angreift. Ich habe die Konzentration der Säure, die Einwirkungszeit und die Temperatur variiert und konnte keine Veränderung des Produktes hervorrufen.

Konzentration	Einwirkungszeit	Temperatur
10 %	4 Stunden	135°—145°
25 „	4 „	145°—155°
50 „	6 „	185°—195°

Weder die Quantität der angewandten Substanz, noch sein Schmelzpunkt hat sich verändert. Nur beim letzten Versuch bräunten sich die Kristalle etwas, aber nach Öffnen des Rohres konnte kein Druck konstatiert werden, und schon nach einer Kristallisation aus Äther wiesen die Kristalle den gewöhnlichen Schmelzpunkt auf.

Aus 1,3 g angewandter Substanz habe ich nach allen Operationen 1,1 g unveränderter Substanz zurückbekommen. Der

Verlust von 0,2 g ist unvermeidliche Folge der verschiedenen Operationen.

Essigsäureanhydrid reagiert weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen im Einschlußrohr bei 140° bis 145°. Aus 1,0 g angewandter Substanz habe ich 0,9 g unveränderte Substanz zurückbekommen. — Phenylhydrazin reagiert ebenfalls nicht.

Durch Einwirkung von Kalilauge erleidet das Produkt Zerfall: es resultieren p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäure und eine Substanz von ketonartigem Geruch.

Wegen der kleinen Ausbeuten an kristallinischem Produkt und des verhältnismäßig hohen Preises des p-Tolylaldehyds habe ich das Produkt der Wechselwirkung von Magnesium, bromisobuttersaurem Äthyl und Benzaldehyd dargestellt und untersucht. Ich erwartete in diesem Falle ein Produkt von denselben Eigenschaften, wie dasjenige aus p-Tolylaldehyd, dessen Zusammensetzung sich aber um CH_2 unterscheidet.

Der Oxyester aus Zink, bromisobuttersaurem Äthyl und Benzaldehyd ist von G. Dain[1]) dargestellt und gründlich untersucht worden, und folglich konnte man leicht sehen, ob die Reaktion normal oder anormal verläuft. Wäre der Oxysäureester entstanden, so müßte man die Ursache des anormalen Reaktionsverlaufes im Falle des Paratolylaldehyds auf die Anwesenheit der CH_3-Gruppe des Benzolkerns zurückführen, und die erste Phase der Reaktion wäre analog der Einwirkung von Zink auf Bromisobuttersäureester verlaufen; wenn aber im Falle von Benzaldehyd ein Körper entstand, welcher vom Oxyester verschieden ist, so müßte man die Ursache der Anomalie in der ersten Phase der Reaktion suchen. Und wirklich, auch mit Benzaldehyd bekommt man keinen Oxyester.

Ich habe Magnesium in einem Gemisch von Benzol, trockenem Äther und bromisobuttersaurem Ester aufgelöst. (Mg und Bromverbindung in molekularen Verhältnissen); nach beendeter Reaktion fügte ich Benzaldehyd hinzu ($^1/_2$ Mol., weil die Erfahrung mit p-Tolylaldehyd gelehrt hat, daß nicht aller Aldehyd reagiert). Darauf folgte Zersetzung mit Wasser,

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1896; „Sekundäre aromatische β-Oxysäuren", G. Dain, St. Petersburg 1897.

und nach üblicher Bearbeitung bekam ich ein Gemisch von Öl und Kristallen. Das Öl enthielt Benzaldehyd und einen Stoff vom Geruch des Acetessigesters, und nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther schmolzen die Kristalle konstant bei 134°—135°.

Der Ester der α-Dimethyl-β-phenyläthylenmilchsäure, welcher in diesem Falle bei der Reformatzky'schen Synthese entsteht, siedet bei 190°—195°, bei 45—50 mm. Bei längerem Stehen kristallisiert der Ester und schmilzt bei 39°. Allein der Vergleich der Schmelzpunkte zeigt, daß in diesem Falle der Reaktionsverlauf ein anormaler ist; folglich muß man die Anomalie in der ersten Phase der Reaktion suchen.

1. 0,2364 g Substanz gaben 0,6328 g CO_2 und 0,1624 g H_2O.
2. 0,2282 g Substanz gaben 0,6124 g CO_2 und 0,1548 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	73,17	73,00	73,18 %
H	7,32	7,63	7,54 „
O	19,51	19,37	19,28 „.

Diese Analyse bestätigt, daß die beiden Verbindungen einander homolog sind: die Differenz der Zusammensetzung der Produkte aus p-Tolyl- und Benzaldehyd beträgt CH_2.

Die Molekulargewichtsbestimmungen habe ich nach der kryoskopischen Methode im Apparate von Beckmann in Benzollösung, und nach der ebullioskopischen Methode im Apparate von Landsberger in ätherischer Lösung ausgeführt.

Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung im Beckmannschen Apparat.

Subst.-Gew.	C_6H_6-Gew.	Depression	Mol.-Gew.
0,1458	24,5	0,127°	234,3
0,2014	24,5	0,169°	243,2
0,0888	27,2	0,065°	251,0
0,2408	27,2	0,195°	226,8

Molekulargewichtsbestimmung in ätherischer Lösung im Landsbergerschen Apparat.

Subst.-Gew.	$(C_2H_5)_2O$-Gew.	Siedep.-Erhöh.	Mol.-Gew.
0,1082	12,80	0,085°	210,8
0,2362	9,90	0,205°	252,4
0,3860	13,40	0,255°	239,5

Mittel aus allen Bestimmungen: 240,0. Berechnet für $C_{15}H_{18}O_3$: 246,4.

Aus den Zahlen der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmungen ist die Formel der bei 134°—135° schmelzenden Substanz $C_{15}H_{18}O_3$ als festgestellt anzusehen.

Ihren Eigenschaften nach steht die Verbindung der Substanz aus p-Tolylaldehyd sehr nahe. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzaldehyd, und destilliert ohne Zersetzung bei 325°; mit Wasserdampf ist sie etwas flüchtig. In Wasser ist sie unlöslich; ihre Reaktion in organischen Solventien ist neutral. — Schwefelsäure bleibt ohne Einwirkung: 0,5 g wurden im Einschlußrohr mit 50prozent. Schwefelsäure auf 140°—150° erwärmt. Nach dem Erkalten war im Rohre kein Druck, und der Schmelzpunkt der Substanz blieb der gleiche; 0,45 g unveränderter Substanz wurden zurückgewonnen.

Phenylhydrazin reagiert nicht mit dieser Substanz, weder in der Kälte, noch beim Erwärmen. Die Auflösung in Benzol ruft auch keine Reaktion hervor; man bemerkt keine Wasserbildung. — Acetylchlorid weist die Abwesenheit von Hydroxyl nach; weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen oder Erhitzen im Einschlußrohr bis 140° ist Entwickelung von Salzsäure zu bemerken. — Zusatz von Pyridin ruft keine Reaktion hervor. — Mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung wird auch kein HCl abgespalten; jedoch erleidet die Substanz teilweise Zersetzung; ich habe Bildung von Benzoesäure konstatiert. — Phosphoroxychlorid bleibt ohne Einwirkung.

In konzentrierter Salpetersäure löst sich die Substanz; Stickstoffoxyde entweichen nicht; auch erwärmt sich die Säure nur wenig, entfärbt sich aber allmählich. Beim Versetzen dieser Auflösung mit Wasser bildet sich ein kristallinischer Niederschlag; aus Äther umkristallisiert, schmolz er konstant bei 195°—197°. Dieser Körper ist stickstoffhaltig; ich habe ihn nicht näher untersucht. Es ist aber anzunehmen, daß, falls bei der Einwirkung von Salpetersäure keine Stickstoffoxyde entweichen, auch keine Oxydation vorsichgeht, aber wahrscheinlich eine Nitrierung, wofür auch das Vorhandensein des Stickstoffs in der Verbindung spricht.

Die Oxydation mit Chromsäuregemisch habe ich auf folgende Weise ausgeführt: zu einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückfluß

habe ich den kristallinischen Körper zugegeben und so lange gekocht, bis die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Kristalle gänzlich verschwunden waren; darauf wurde Wasserdampf eingeleitet. Aus 10 g angewandter Substanz konnte ich im Destillat die Anwesenheit von 0,5 g Benzoesäure und einer Substanz von ketonartigem Geruch feststellen. Dieser Körper enthält CH_3-Gruppen, was aus der Bildung von Jodoform und den Reaktionen mit Nitroprussidnatrium und Jodstickstoff zu folgern war.

Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure, Aluminiumamalgam greifen den Körper nicht an. — Natrium in wäßrig-alkoholischer Lösung führt zur Bildung harziger Substanzen. — Jodwasserstoff bleibt ohne jede Wirkung.

10prozent. Kalilauge zersetzt die Substanz unter Bildung von Benzaldehyd und des mehrfach erwähnten ketonartigen Stoffes.

6,6 g Substanz wurden 3 Stunden lang mit 10prozent. Kalilauge gekocht; nach Verschwinden der Kristalle wurde mit Wasserdampf destilliert; in der Vorlage sammelten sich 4 g eines Öles; bei der fraktionierten Destillation dieser Menge habe ich folgende Fraktionen bekommen: 120°—130° 2,0 g; 175°—180° 2,0 g. Die erste Fraktion hat sich der Analyse nach als Diisopropylketon[1]) erwiesen. Die zweite Fraktion bestand aus Benzaldehyd; mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazon vom Schmelzp. 153°—156° (reines Phenylhydrazon schmilzt bei 156°). Mit Natriumbisulfit bekommt man auch eine kristallinische Verbindung. Beim Zersetzen des Kolbeninhalts mit Schwefelsäure entwickelte sich ein Gas; es war CO_2, was man aus der Trübung von Barytlösung schließen muß. Außerdem habe ich noch 0,3 g Benzoesäure aufgefunden.

Der größte Teil der angewandten Reagentien ergibt also ein negatives Resultat. Nur die Oxydation mit Chromsäuregemisch und die Spaltung mit Kalilauge führt zur Bildung bestimmter Produkte: dem Benzaldehyd und Diisopropylketon. Obwohl man auf Grund dieser Daten gewisse Schlüsse über die Struktur der Substanz ziehen kann, hielt ich es für notwendig, die Reaktion in allen Phasen zu verfolgen und auf solche Weise einerseits den Grund des anormalen Reaktions-

[1]) Leider sind mir die Analysendaten durch einen Unfall verloren gegangen.

verlaufes zu erforschen, und andererseits bestimmte Angaben über die Natur des oben beschriebenen Stoffes zu gewinnen.

Die magnesiumorganische Verbindung der ersten Phase.

Die Entstehung eines anormalen Produktes auch mit Benzaldehyd zeigt, daß schon in der ersten Phase die Reaktion einen anderen Verlauf nimmt, als die Reformatzky'sche Synthese. Ich habe deshalb die nähere Untersuchung der resultierenden Mg-organischen Verbindung unternommen.

Zur Isolierung dieser Verbindung habe ich Mg in Bromoester in Gegenwart von absolutem Äther aufgelöst. Nach Beendigung der Reaktion setzte ich genügende Menge von Benzol hinzu und erwärmte den Kolben (mit Rückfluß) so lange auf dem Wasserbad, bis der manchmal kristallinische, manchmal zähe Niederschlag sich aufgelöst hatte. Die Lösung wurde rasch in eine flache Kristallisierschale filtriert und in einen Exsikkator gestellt. Nach einiger Zeit fiel eine kristallinische Masse aus; sie wurde mittels der Pumpe von anhaftender Lösung befreit, auf Tonteller getrocknet, und endlich in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Paraffin (zur Entfernung von Benzol) gestellt. Ich konnte keine vollständige Analyse dieser Substanz ausführen, wegen der leichten Zersetzung unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und des Luftsauerstoffes. (Einige Portionen im Exsikkator über Schwefelsäure, aber nicht im luftverdünnten Raum bräunten sich rasch und verharzten.)

Bestimmung des Magnesiums.

1. 0,4158 g Substanz gaben 0,2158 g $MgSO_4$.
2. 0,2466 g „ „ 0,1296 g „
3. 0,3074 g „ „ 0,1656 g „

	Berechnet für $C_6H_{11}MgBrO_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Mg	11,13	10,58	10,61	10,91 %.

Die Analyse einer Substanz, welche längere Zeit im Exsikkator trocknete, zeigte einen Gehalt von 12—13 % Mg.

4. 0,2628 g Substanz gaben 0,1696 g $MgSO_4$.
5. 0,2580 g „ „ 0,1556 g „

4. Mg 13,06 5. Mg 12,20 %.

Die erste Analysenreihe, welche mit etwas reinerer Substanz ausgeführt war, entspricht der Formel der einfachen Mg-organischen Verbindung $(CH_3)_2CMgBrCOOC_2H_5 = C_6H_{11}MgBrO_2$, oder einer Verbindung mit verdoppelter Formel. Abweichungen bis zu ½ % erklären sich leicht durch die Unreinheit des Produktes; aber es war vollständig unmöglich, es reiner darzustellen; 1. weil es sich leicht an der Luft verändert und

2. wegen Mangel an einem Kriterium der Reinheit wegen der Unschmelzbarkeit der Verbindung.

Die Analyse wurde auf solche Weise ausgeführt, daß zur abgewogenen Substanz im Tiegel einige Tropfen Wasser vorsichtig hinzugefügt wurden und nachher 3—4 Tropfen Schwefelsäure; nach Abdampfen des Wassers auf dem Wasserbade und der Schwefelsäure über dem Bunsenbrenner blieb $MgSO_4$ zurück.

Wenn auch diese Analysen keine sicheren Schlüsse über die Natur der Mg-organischen Verbindung zu ziehen erlauben, kann man dennoch annehmen, daß bei der Einwirkung von Magnesium auf Bromoester keine Abspaltung von irgend welchen Atomgruppen erfolgt, denn sonst würde die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Magnesiumgehalt eine noch viel größere sein.

Zersetzung der magnesiumorganischen Verbindung mit Wasser.

75 g des Bromoesters wurden mit dem doppelten Volum absoluten Äthers in einem Kolben mit Rückfluß auf 10,0 g Magnesiumdraht gegossen; die Reaktion fängt nach 5—10 Min. an und ist in einer Stunde zu Ende; der Kolben muß gut gekühlt werden. Nach Beendigung der Reaktion gießt man das Reaktionsgemisch in einen geräumigen Scheidetrichter, welcher Schnee- oder Eisstückchen enthält, vorsichtig portionsweise hinein; auf diese Weise verläuft die Zersetzung ruhig, ohne Aufsieden des Äthers und ohne Verluste; Magnesiumhydroxyd scheidet sich ohne Gasentwicklung in größeren Quantitäten aus; man spült den Rest des Kolbeninhaltes mit verdünnter Schwefelsäure in den Scheidetrichter, gibt Äther hinzu, und nach Auflösen des $Mg(OH)_2$ und tüchtigem Durchschütteln des ätherischen Auszuges mit Wasser zur Entfernung der Spuren von Magnesiumbromid trocknet man über Calciumchlorid. Nach Abdestillieren des Äthers bekommt man 36,0 g eines Öles, welches schwach nach Acetessigester riecht.

Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck erleidet dieses Öl keine Zersetzung.

Man bekommt folgende Fraktionen:

Bis 180°	1,5 g	Rest im Kolben	1,3 g
195°—210°	24,1 g	Angewandte Substanzmenge	36,0 g
210°—280°	4,9 g	Verlust	1,1 g
280°—300°	3,1 g		
	33,6 g.		

Der Hauptanteil geht zwischen 195°—210° über. Alle Fraktionen enthalten Brom. Die Fraktion 195°—210° wurde nach mehrmaligem Fraktionieren rein erhalten. Ich bekam eine Substanz vom Siedepunkt 202,5°—203,0° bei 745,5 mm, Thermometer ganz in Dampf. Diese Fraktion enthielt auch keine Spur von Brom. Sie wurde analysiert.

1. 0,0774 g Substanz gaben 0,1828 g CO_2 und 0,0665 g H_2O.
2. 0,1574 g Substanz gaben 0,3708 g CO_2 und 0,1382 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	64,45	64,41	64,24 %
H	9,76	9,55	9,76 „.

Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode im Beckmannschen Apparat:

Subst.-Gew.	C_6H_6-Gew.	Depression	Mol.-Gew.	M.-G. berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$
0,3462	16,5	0,649	161,6	186,0
0,5096	16,5	0,994	155,5	
0,6746	16,5	1,329	154,2	
0,9486	16,5	1,689	170,6	

Diese Resultate bestätigen die Formel $C_{10}H_{18}O_3$. Die empirische Formel des Bromisobuttersäureesters ist $C_6H_{11}BrO_2$. Zur Entstehung eines Stoffes mit C_{10}-Atomen, müßte also eine Kondensation von wenigstens 2 Mol. Bromoesters und Magnesiums stattfinden, sodann unter dem Einfluß von Wasser die Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ entstehen. Eine solche Kondensation kann man sich leicht vorstellen, wenn man das Carbonyl des Bromoester in Betracht zieht. Es ist bekannt, daß bei der Synthese des tertiären Alkohols nach Grignard-Saytzew aus Estern und Organomagnesiumverbindungen gerade das Carbonyl des Säureesters die entscheidende Rolle spielt. Im Falle des Bromoesters verläuft nun die Reaktion folgendermaßen:

1. $(CH_3)_2CBrCOOC_2H_5 + Mg = (CH_3)_2CMgBrCOOC_2H_5$.

Es bildet sich ein einfacher Mg-Bromester, welcher dem Grignardschen Komplex MgRX analog ist. In der zweiten Phase polymerisiert sich diese Verbindung:

2. $(CH_3)_2CMgBrC(=O)OC_2H_5 + (CH_3)_2C(MgBr)COOC_2H_5 =$

$$(CH_3)_2CMgBrC(OMgBr)(OC_2H_5)-(CH_3)_2C-COOC_2H_5 .$$

Diese Polymerisation verläuft ganz analog den Grignard-Saytzewschen Synthesen: der Rest — MgBr — geht zum Carbonylsauerstoff und die freigewordenen Kohlenstoffvalenzen sättigen sich gegenseitig.

In der dritten Phase wird die Substanz mit Wasser zerlegt:

3. $(CH_3)_2C(MgBr)C(OMgBr)(OC_2H_5)C(CH_3)_2COOC_2H_5 + 2H_2O =$
$(CH_3)_2CH\overset{*}{C}(OH)(OC_2H_5)C(CH_3)_2COOC_2H_5 + 2MgBrOH.$

In dieser Verbindung stehen bei einen Kohlenstoffatom (C) ein Hydroxyl und ein Äthoxyl. Durch Abspalten von Alkohol entsteht eine Ketongruppe:

$$(CH_3)_2CH\overset{*}{C}\begin{cases}OH\\-OC_2H_5\\-C(CH_3)_2COOC_2H_5\end{cases} = (CH_3)_2CHCOC(CH_3)_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

$(CH_3)_2CH.CO.C(CH_3)_2COOC_2H_5 = C_{10}H_{18}O_3$ ist das Hauptprodukt der Wechselwirkung zwischen Magnesium und bromisobuttersaurem Äthyl. Das ist ein Ketonester, der Tetramethylacetessigester. Seine Eigenschaften entsprechen denen der β-Ketonsäureester.

Beim Verseifen mit wäßrigem Alkali erleidet er die „Ketonspaltung" und alkoholische Lauge ruft die „Säurespaltung" hervor. Dieser bis jetzt noch nicht beschriebene Ketonester zerfällt nach folgender Gleichung beim Behandeln mit wäßriger Kalilauge:

$$(CH_3)_2CHC(CH_3)_2COOC_2H_5 + KOH =$$
$$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Es bildet sich also Diisopropylketon, Alkohol und Kohlendioxyd.

11,7 g des Ketonesters wurden 4 Stunden lang mit 350 ccm zehnprozent. Kalilauge gekocht; darauf wurde Wasserdampf eingeleitet und das Destillat in einem Scheidetrichter gesammelt; die obere ölige Schicht wurde vom Wasser getrennt und über Calciumchlorid getrocknet; Ausbeute 6,5 g. Bei der Destillation ging der größte Teil (6,0 g) bei 124° bis 126° über; durch nochmalige Destillation konnte ich eine Fraktion 125° bei 753,5 mm gewinnen, deren Analyse folgende Resultate ergab.

1. 0,1714 g Substanz gaben 0,4612 g CO_2 und 0,1882 g H_2O.
2. 0,1242 g Substanz gaben 0,3352 g CO_2 und 0,1390 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{14}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	73,62	73,38	73,60 %
H	12,37	12,20	12,43 „ .

Reines Diisopropylketon siedet bei 124°—126°. Die Analyse und der Siedepunkt entprechen folglich dem Diisopropylketon. Nach der obenangeführten Gleichung sollten aus der angewandten Menge 7,1 g Keton resultieren; ich habe 6,0 g bekommen.

Beim Ansäuern des Kolbeninhalts (aus welchem die Destillation mit Wasserdampf vorgenommen war) mit Schwefelsäure entwickelt sich reichlich Kohlendioxyd; dieses kommt deutlich zum Vorschein, wenn man anstatt KOH Ätzbaryt zum Spalten des Ketonesters verwendet; in diesem Falle bildet sich sofort beim Erwärmen ein voluminöser Niederschlag von Baryumcarbonat.

Die Verseifung des Ketonesters mit alkoholischer Kalilauge führt zur Bildung von Isobuttersäure nach folgender Gleichung:

$$(CH_3)_2CHCOC(CH_3)_2COOC_2H_5 + 2H_2O = 2(CH_3)_2CHCOOH + C_2H_5OH.$$

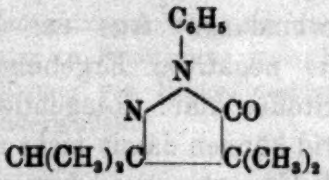
Die Verseifung wurde mit Natriumäthylat ausgeführt.

10 g der Substanz wurden in 50 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und portionsweise 5,0 g Natrium zugefügt. Der Kolben wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage habe ich das Reaktionsgemisch mit Wasser zerlegt und Wasserdampf eingeleitet. In der Vorlage sammelten sich wenige Tropfen eines nach Diisopropylketon riechenden Öles. Der Kolbeninhalt wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Wasserdampf destilliert; es ging ein saures Destillat über, das, mit Äther ausgeschüttelt, 5,6 g eines nach Isobuttersäure riechenden Öles ergab, welches hauptsächlich bei 154°—155° siedete. Isobuttersäure siedet bei 155,5°.

Die Ausbeute an ziemlich reinem Tetramethylacetessigester beträgt 67,3% der Theorie und 32,1% des angewandten Bromoesters.

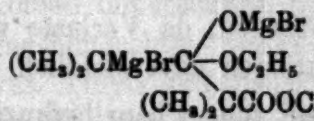
Die Reduktion des Ketonesters zur entsprechenden Oxysäure $(CH_3)_2CHC(OH)C(CH_3)_2COOC_2H_5$ ist mir nicht gelungen; beim Bearbeiten einer alkoholischen Lösung von 5 g Ketonesters mit 10 g 8 prozent. Natriumamalgam habe ich 0,5 g Keton und 3,3 g Isobuttersäure bekommen. Es findet also hauptsächlich die „Säurespaltung" statt.

Der Ketonester reagiert auch mit MgC_2H_5J; ich habe aber die hierbei entstehenden Produkte wegen Mangel an Material nicht untersucht. — Mit Phenylhydrazin bildet sich ein kristallinisches Produkt, wahrscheinlich ein Pyrazolon von der Formel

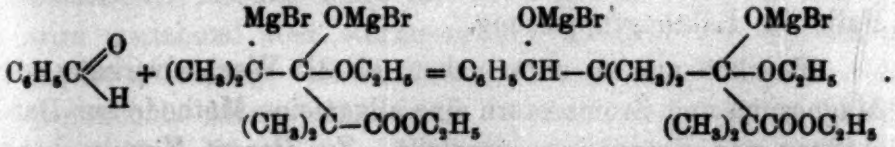


J. Salkind[1]) hat gleichzeitig mit mir die Einwirkung von Magnesium auf bromisobuttersaures Äthyl studiert und ist zu denselben Ergebnissen gekommen; die Reaktionsgleichungen sind schon von Blaise und Marcilly[2]) für einen analogen Fall mit Zn gegeben worden. M. Zedanowitsch hat im Laboratorium von Prof. Reformatzky die Einwirkung von Zink auf Bromisobuttersäureäthyl untersucht; in diesem Falle entsteht Tetramethylacetessigester; die Ausbeuten betragen aber nur bis 33,5 % der theoretischen.[3])

Jetzt ist es unschwer, über die Natur der im Anfange dieser Abhandlung beschriebenen kristallinischen Substanz Aufschluß zu bekommen. In der zweiten Phase der Reaktion entsteht eine Organomagnesiumverbindung von der Formel:



Auf diese Verbindung wirkt Benzaldehyd ein unter Bildung folgender Verbindung:



Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht der Äthylester einer Oxysäure:

$$C_6H_5CH(OMgBr)C(CH_3)_2C(OMgBr)(OC_2H_5)C(CH_3)_2COOC_2H_5 + 2H_2O = C_6H_5C(OH)C(CH_3)_2C(OH)(OC_2H_5)C(CH_3)_2COOC_2H_5 + 2MgBrOH.$$

Nach Abspalten von 2 Mol. Äthylalkohol entsteht ein „Ketolacton".

$$C_6H_5C(OH)C(CH_3)_2C(OH)(OC_2H_5)C(CH_3)_2COOC_2H_5 = 2C_2H_5OH + C_6H_5CHC(CH_3)_2COC(CH_3)_2CO.$$
$$\text{(O-Brücke)}$$

Dieses ist das von mir erhaltene kristallinische Produkt: das Lakton der „α-Dimethyl-γ-dimethyl-δ-phenyl-δ-oxypropionylessigsäure". Im Falle von p-Tolylaldehyd entsteht die ent-

[1]) J. russ. phys. Ch. Ges. 38, 97 u. 103.
[2]) Bull. Soc. chim. 31, [3] 110.
[3]) Priv. Mitteilung von M. L. Zedanowitsch.

sprechende Tolylverbindung. Aus der Formel dieser Verbindung werden die negativen Ergebnisse einer Reihe von Reaktionen dieses Stoffes klar: Reagentien, wie Acetylchlorid, Phosphorpentachlorid können damit nicht reagieren, wegen Abwesenheit der OH-Gruppe; aus demselben Grunde bleibt Schwefelsäure ohne Einfluß, da die Entziehung von H_2O unmöglich gemacht ist. Die Einwirkung von Kalilauge geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5\underbrace{CHC(CH_3)_2COC(CH_3)_2CO}_{O} + 2KOH =$$

$$C_6H_5COH + [CH(CH_3)_2]_2 + CO_2.$$

Bei der Spaltung von 6,0 g Ketolakton müssen nach obiger Gleichung 2,6 g Benzaldehyd entstehen; ich habe 2,0 g + 0,3 g Benzoesäure bekommen; anstatt 2,8 g Diisopropylketon habe ich 2,0 g bekommen. Diese Resultate entsprechen gut den berechneten Mengen, da Verluste von 0,5—0,8 g bei einer Reihe von Operationen unvermeidlich sind.

Nur das Verhalten zum Phenylhydrazin ist nicht ganz aufgeklärt; das im Lakton anwesende Carbonyl könnte mit Phenylhydrazin in Reaktion treten; vielleicht störte in diesem Falle die Laktongruppierung.

Es blieb nun zu untersuchen, ob die Wechselwirkung von Magnesium und Bromoestern eine allgemeine Methode zur Darstellung von Ketonestern vorstellt. Zu diesem Zwecke habe ich die Einwirkung von Magnesium auf Bromessig-, Propion-, n-Buttersäure- und i-Valeriansäureester untersucht und in allen Fällen die Entstehung von Ketonestern konstatiert. Eine Ausnahme zeigt nur der Bromessigester.

Magnesium und Bromessigester.

Zu einem Gemisch von 40,0 g Bromessigester und 100 ccm absol. Äther wurden 5,8 g Magnesium zugefügt. Die Reaktion wird aber nur durch Jod hervorgerufen; ohne Einwirkung dieses Katalysators fängt die Reaktion weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur an. Alles Magnesium löst sich, selbst nach 4 Stunden, nicht auf. Beim Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser, Auflösen des ausgeschiedenen Magnesiumhydroxydes in Schwefelsäure und Extrahieren mit Äther bekommt man 8,0 g harziger Produkte. Den bei dieser Reaktion zu erwartenden Acetessigester habe ich nicht konstatieren können. R. Stollé

berichtet[1]), daß es ihm gelungen ist, auch in diesem Falle den zu erwartenden Acetessigester zu bekommen; außerdem konnte er bei dieser Reaktion auch die Bildung von Bromacetessigester feststellen. Dieser letztere entsteht folgendermaßen:

1. $CH_2MgBrCOOC_2H_5 + CH_2BrCOOC_2H_5 = CH_2BrC(OMgBr)(OC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$

2. $CH_2BrC(OMgBr)(OC_2H_5)CH_2COOC_2H_5 + H_2O =$

$CH_2BrC(OH)(OC_2H_5)CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5OH} CH_2BrCOCH_2COOC_2H_5.$

Ein Teil des angewandten Bromessigesters reagiert also nicht mit Magnesium, aber mit dem Mg-Br-Ester; dies erklärt, warum in diesem Falle ein Teil Mg nicht angegriffen wird.

Magnesium und Brompropionsäureester.

In einem Kolben mit Rückfluß wurde auf 13,4 g fein zerschnittenen Magnesiumdrahtes ein Gemisch von 100 g α-monobrompropionsauren Äthyls und 200 ccm absoluten Äthers gegossen. Die Reaktion zwischen Magnesium und Brompropionester geht nicht bei Abwesenheit von Äther vor sich; in ätherischer Lösung fängt die Reaktion nach 5—10 Min. an, wird manchmal aber stürmisch und beruhigt sich schließlich. Es ist nötwendig, den Kolben mit Eiswasser zu kühlen. Die theoretische Menge Magnesium löst sich immer auf (1 At. Mg auf 1 Mol. Bromester). Nach Beendigung der Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde lang und zersetzt mit Eiswasser. Das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd wird in Schwefelsäure aufgelöst, und das entstandene Öl ausgeäthert; nach Trocknen des Äthers über $CaCl_2$ und Verjagen auf dem Wasserbade erhält man 42,6 g eines Öles, welches beim Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck sich in folgende Fraktionen zerlegen läßt.

Angewandte Substanzmenge: 41,5 g:

1.	90°—110°	7,0 g	Es sind bei der Destillation 8,0 g verloren gegangen; dieses erklärt sich durch teilweise Zersetzung, welche bei der Destillation der Fraktion 260° bis 300° wahrgenommen wurde.
2.	180°—220°	15,4 g	
3.	260°—300°	6,4 g	
	Rückstand	4,5 g	
		33,3 g	

[1]) Ber. 41, 954.

Fraktion 1 stellt eine bewegliche Flüssigkeit vor vom charakteristischen Geruch der fettsauren Ester. Sie wurde der Einwirkung 10 prozent. Kalilauge während 6 Stunden unterworfen; nach Beendigung des Erhitzens wurde der Kolbeninhalt mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das saure Destillat wurde durch Kochen mit kohlensaurem Silber neutralisiert. Aus dem heißen Filtrat vom unzersetzten kohlensauren Silber kristallisierte beim Erkalten ein Salz, welches durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurde.

1. 0,1486 g Substanz gaben 0,0882 g Ag.
2. 0,2878 g Substanz gaben 0,1712 g Ag.

	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	59,66	59,35	59,48 %

Dieser Analyse zufolge entsteht in der ersten Phase der Reaktion Propionsäureäthylester, da bei seiner Verseifung ein Salz der Propionsäure erhalten wurde.

Fraktion 180°—220° ist eine schwachgelbe Flüssigkeit mit einem an Acetessigäther erinnernden Geruch. Sie enthält Brom, von welchem man sie nur nach mehrmaligem Destillieren über feinverteiltem Magnesium befreien kann. Auf solche Weise habe ich eine konstant bei 196,5°—197,5° korr. (766 mm Barometerstand) siedende Fraktion erhalten, welche kein Brom mehr enthielt.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Resultate.

1. 0,1144 g Substanz gaben 0,2536 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.
2. 0,1778 g Substanz gaben 0,3930 g CO_2 und 0,1384 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	60,70	60,46	60,28 %
H	8,93	8,79	8,65 „

Nach der Analogie mit dem Bromisobuttersäureäthylester müßte man in diesem Falle die Entstehung von propionylpropionsaurem Äthyl erwarten nach folgenden Reaktionsgleichungen:

1. $CH_3CHBrCOOC_2H_5 + Mg = CH_3CHMgBrCOOC_2H_5$.

2. $CH_3CHMgBrC(=O)OC_2H_5 + CH_3CHMgBrCOOC_2H_5 =$

$$CH_3CHMgBrC\begin{cases}OMgBr\\OC_2H_5\\CH_3.CHCOOC_2H_5\end{cases}$$

3. $CH_3CHMgBrC(OMgBr)(OC_2H_5)CH(CH_3)COOC_2H_5 + 2H_2O =$
$CH_3CH_2C(OH)(OC_2H_5)CH(CH_3)COOC_2H_5.$

4. $CH_3CH_2C(OH)(OC_2H_5)CH(CH_3)COOC_2H_5 =$
$CH_3CH_2COCH(CH_3)COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$

Ausbeute 35,3 % der theoretischen und 15,4 % des angewandten Brompropionsäureesters.

Dieser Ketonester ist bekannt; zuerst ist er von Hellon und Oppenheim[1]) durch Einwirkung von Na auf propionsaures Äthyl beim Erhitzen bis 140° im Ölbad während 8 Stunden erhalten worden. Durch Einwirkung von Essigsäure und Wasser bildet sich ein Öl, aus welchem eine Fraktion von 180°—205° ausgeschieden wurde, welche den Propionylpropionester enthält. Die genannten Forscher geben seinen Siedepunkt zu 198°—202° an, während ich ihn bei 196,5°—197,5° gefunden habe. Dieselben Forscher haben die Einwirkung von Na auf buttersauren, isobuttersauren und valeriansauren Äthylester untersucht, konnten aber keine Ketonester bekommen, indessen entstehen solche Ketonester mit Leichtigkeit bei der Einwirkung von Magnesium auf Bromester obiger Säuren. Auch Israel[2]) hat nach der Methode von Hellon und Oppenheim den Propionylpropionester dargestellt; sein Siedepunkt soll bei 199° liegen. Er hat gefunden, daß bei Einwirkung von Kalilauge Diäthylketon entsteht. Der von mir dargestellte Stoff verhält sich ebenso der Kalilauge gegenüber. Hantzsch und Wohlbrück[3]) haben die richtige Formel dieser Verbindung festgestellt: $CH_3CH(COCH_2CH_3)COOC_2H_5$, während Israel folgende Formel aufstellte: $CH_3CH_2CO.CH_2CH_2COOC_2H_5$. Auch Hamonet[4]) hat diese Verbindung aus Eisenchlorid und Propionylchlorid und nächstfolgender Einwirkung von absolutem Alkohol dargestellt. Er hat den Siedepunkt bei 196°—197° gefunden. Endlich hat Luigi Sabbatani[5]) diesen Ketonester vom Siedepunkt 198° bekommen. Alle diese etwas divergierenden Angaben des Siedepunktes dieser Verbindung unterscheiden sich nicht besonders von der von mir aufgefundenen Zahl.

Die Ketonspaltung wurde auf folgende Weise ausgeführt: 3,0 g Ketonester wurden mit 50 ccm 10prozent. Kalilauge 4 Stunden lang gekocht. Nach Einleiten von Wasserdampf ging in die Vorlage eine ölige Substanz über, welche nach Über-

---

[1]) Ber. 10, 699.
[2]) Ann. Chem. 231, 97 (1885).
[3]) Ber. 20, 2332.
[4]) Bull. soc. chim. [3] 2, 334.
[5]) Ch. Centr. I, 97, 904.

sättigen des Destillats mit Pottasche oben schwamm, und zwar 1,4 g des Ketons, welches beim Behandeln mit Semicarbazon zu einem kristallinischen Brei erstarrte. Aus Benzol umkristallisiert, schmolz es bei 137°—139°. Das reine Semicarbazon des Diäthylketons schmilzt bei 139°. Die Spaltung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht, nach welcher aus 3,0 g angewandter Substanz 1,6 g Diäthylketon entstehen sollte.

$$CH_3CH_2COCHCH_3COOC_2H_5 + HOH = (C_2H_5)_2CO + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Die höhere Fraktion stellt eine schwer bewegliche, teilweise kristallisierende Flüssigkeit vor. Sie entsteht vielleicht infolge von Kondensation dreier Moleküle des Magnesiumbromesters. Ich habe diese Fraktion nicht näher untersucht.

Die erste Fraktion, wie es aus der Analyse des Silbersalzes folgt, enthält Propionester. Seine Entstehung wird dadurch erklärt, daß nicht aller Mg-Brompropionsäureäthylester von der Zusammensetzung $MgBrCHCH_3COOC_2H_5$ sich polymerisiert. Ein Teil bleibt monomolekular und zersetzt sich durch Einwirkung von Wasser: es entsteht Propionsäureester.

$$CH_3CHMgBrCOOC_2H_5 + H_2O = CH_3CH_2COOC_2H_5 + MgBrOH.$$

Die Entstehung des Propionsäureesters beweist die Richtigkeit der für die Bildung der Ketonester nach dieser Synthese gegebenen Schemata.

Meyer und Tögel[1]) haben aus Benzoylchlorid, Brompropionsäureäthylester und Magnesium α- bzw. β-benzoylpropionsaures Äthyl dargestellt:

$$\begin{matrix} CH_3CH & MgBr & COOC_2H_5 \\ C_6H_5CO & Br & \end{matrix} = CH_3CH(C_6H_5CO)COOC_2H_5 + MgBr_2.$$

Diese Bildungsweise setzt die Anwesenheit des monomolekularen Mg-brompropionsauren Äthyls voraus; wie oben angegeben, entsteht es auch, aber nur in kleinen Mengen; deshalb sind auch die Ausbeuten an Benzoylsäuren gering; wahrscheinlich enthält das Reaktionsgemisch auch die von mir aufgefundenen Ketonester.

Ich habe versucht, die Einwirkung von Magnesium auf Brompropionsäureäthyl bei Abwesenheit von Äther hervorzurufen, indem ich nach der Methode von Tschelinzew[2])

[1]) Ann. Chem. 347, 55.
[2]) Chem. Zeitg. 1906, S. 378.

Dimethylanilin als Katalysator verwandt habe; dieselben Produkte entstanden, nur die Ausbeuten hatten sich geändert.

25 g Bromesters werden mit 50 ccm trockenen Benzols vermischt und auf 4,5 g Magnesium in einen Kolben gegossen. Man gibt 5—6 Tropfen Dimethylanilin hinzu. Nach schwachem Erwärmen geht eine energische Reaktion vor sich und nach einigen Stunden scheidet sich eine breiig kristallinische Masse aus. Nach Zersetzen mit Wasser und Auflösen von Magnesiumhydroxyd in verdünnter H_2SO_4 usw. habe ich die über $CaCl_2$ getrocknete Benzollösung fraktioniert; das Thermometer hielt bei 78°—83° an, und stieg dann rasch bis 180°—200°; bei 99°—100°, dem Siedepunkte des Propionsäureesters konnte man keine Fraktion gewinnen. Ich erhielt folgende Fraktionen:

180°—200°	3,1 g
250°—300°	3,0 g.

Fraktion 180° — 200° ist propionylpropionsaures Äthyl. Fraktion 250°—300° scheint mit den hochsiedenden Fraktionen der früheren Darstellung identisch zu sein. In der benzolischen Flüssigkeit, welche bis 180° überging, konnte ich nach Bearbeiten mit Kalilauge 0,5 g Propionsäure auffinden; diese Menge entspricht 0,7 g Propionsäureäthylester; nach den Bedingungen der früheren Darstellungsmethode sollten aus 25 g Bromester 1,8 g Propionsäureester erhalten werden; von der hochsiedenden Fraktion sollten 1,6 g entstehen, während 3,0 g gefunden wurden. Die Anwendung von Dimethylanilin führt zu einer geringeren Ausbeute an Propionsäureäthyl, zu einer größeren an der hochsiedenden Fraktion, und die Ausbeute an Propionylpropionester bleibt unverändert. Dimethylanilin wirkt also stark polymerisierend.

Gewisse Stoffe wirken aber auf die Reaktion zwischen Mg und Bromester vergiftend ein; es sind negative Katalysatoren. Ich wollte die Reaktion in Gegenwart von Benzaldehyd ausführen, damit der Mg-Br-Ester vor einer Polymerisation sich mit dem Benzaldehyd verbinden könnte, um auf solche Weise zu den Oxysäuren zu gelangen. Das ist mir aber nicht gelungen. 25,0 g Bromester, 13,0 g reinster Benzaldehyd in 100 ccm absolutem Äther und 3,0 g Magnesium wurden in einem Kolben zusammengekocht. Die Reaktion fängt nicht an, weder in der Kälte, noch beim Erwärmen; Jod vermag auch keine Reaktion hervorzurufen. Auch nach 30tägigem Stehen konnte man keine Änderung wahrnehmen; die Oberfläche des Magnesiums bleibt intakt.

25,0 g Bromester, 7,6 g Aceton und 4,9 g Mg in 100 ccm Äther reagieren auch nicht.

Magnesium und α-brombuttersaures Äthyl.

α-Brombuttersaures Äthyl reagiert mit Magnesium in derselben Weise, wie die früher beschriebenen Bromester. 70 g Magnesiumband lösen sich in 55,0 g Bromester und 100 ccm Äther auf, obwohl in diesem Falle die Reaktion träge vor sich geht. Bei Darstellung größerer Mengen von Ketonester muß man aber auch in diesem Falle Kühlung mit kaltem Wasser vornehmen. Nach Beendigung der Auflösung erwärmt man noch einige Zeit (1—2 Std.) auf dem Wasserbad und nach üblicher Bearbeitung des Reaktionsgemisches erhält man 25,3 g eines Öles, welches bei gewöhnlichem Druck unzersetzt siedet. Es entstehen folgende Fraktionen:

bis 120°	3,6 g	Angewandte Substanzmenge	25,0 g
120°—190°	2,1 g		23,3 g
190°—230°	9,0 g	Verlust:	1,7 g
230°—250°	0,8 g		
250°—290°	5,4 g		
	20,9 g		
Kolbenrückstand	2,4 g		
	23,3 g		

Zur Darstellung größerer Substanzmengen wurde der Versuch unter denselben Reaktionsbedingungen wiederholt: aus 75,0 g Bromester und 10,5 g Magnesium sind 35 g Öl erhalten worden, welches bei der Destillation analoge Fraktionen ergab.

Fraktion 190°—230° wurde mehrmals über Mg fraktioniert und auf solche Weise ein konstant bei 222,8°—223,4° (korr. 755 mm Barometerstand) siedender Anteil ausgeschieden.

Diese Fraktion enthielt kein Brom und wurde analysiert.

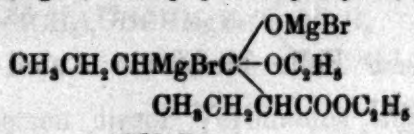
1. 0,0984 g Substanz gaben 0,2342 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.
2. 0,2656 g Substanz gaben 0,6254 g CO_2 und 0,2292 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	64,45	64,91	64,22 %
H	9,76	9,73	9,59 „.

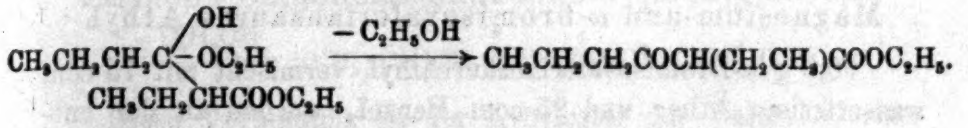
Diese Analysendaten entsprechen der Zusammensetzung des butyrylbuttersauren Äthylesters, dessen Entstehung durch folgende Schemata ausgedrückt wird:

1. $CH_3CH_2CHBrCOOC_2H_5 + Mg = CH_3CH_2CHMgBrCOOC_2H_5$.

2. $CH_3CH_2CH(MgBr)COOC_2H_5 + CH_3CH_2CH(MgBr)COOC_2H_5 =$



3. $CH_3CH_2CHMgBrC(OMgBr)(OC_2H_5)CH_3CH_2CHCOOC_2H_5 + 2HOH = 2MgBrOH +$



Ausbeute an Ketonester 40,5 % der Theorie und 20 % des angewandten Bromesters.

Die Konstitution dieser Verbindung ist durch Ketonspaltung bewiesen worden:

$$CH_3CH_2CH_2COCHCH_2CH_3COOC_2H_5 + HOH = (CH_3CH_2CH_2)_2CO + CO_2 + C_2H_5OH.$$

2,8 g Ketonesters wurden 8 Stunden lang mit 10 prozent. Kalilauge gekocht; nach Einleiten von Wasserdampf, Übersättigen des Destillats mit K_2CO_3 usw. wurden 1,5 g Dipropylketon erhalten, welches mit Semicarbazon Kristalle vom Schmelzp. 131°—133° bildete. Reines Dipropylketonsemicarbazon schmilzt bei 133°.

Hamonet[1]) hat diese Verbindung aus Butyrylchlorid, Eisenchlorid und absoluten Alkohol dargestellt, gibt aber seinen Siedepunkt zu 217°—219° an. Das von mir erhaltene Produkt siedete bei 222,8° — 223,4°. Da das Produkt von Hamonet in Grenzen von 2° und das meinige von 0,6° siedete, so ist es wahrscheinlich, daß das von Hamonet dargestellte Produkt minder rein war, womit auch sein etwas zu niedriger Siedepunkt erklärt wird.

Die Fraktion bis 130° wurde mit Kalilauge verseift, und nach Ansäuern des Kolbeninhalts mit Wasserdampf destilliert; die Buttersäure wurde in ihr Silbersalz übergeführt und in dieser Form analysiert.

1. 0,2164 g Substanz gaben 0,1196 g Ag.
2. 0,1910 g Substanz gaben 0,1056 g Ag.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 338.

	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	55,38	55,27	55,29 %.

Auch in diesem Falle bleibt ein Anteil des Mg-Bromesters monomolekular.

Die höheren Fraktionen sind gelbliche, schwer bewegliche Flüssigkeiten höchst unangenehmen Geruchs.

Magnesium und α-bromisovaleriansaures Äthyl.

60,0 g α-Bromisovaleriansäureäthyl, vermischt mit 75 ccm wasserfreiem Äther und 25 ccm Benzol, wurden zu der entsprechenden Menge Magnesium in einen Kolben mit Rückfluß gegossen. Nach einigen Minuten fängt die Reaktion an, welche nach einer Stunde beendigt ist. Nach üblicher Bearbeitung erhält man 46,8 g eines gelblichen Öles, das folgende Fraktionen lieferte:

1.	bis 110°	7,5 g	
2.	110°—160°	9,2 g	Bei der Destillation konnte keine
3.	190°—250°	18,5 g	Zersetzung wahrgenommen werden.
4.	250°—300°	5,4 g	
5.	Rückstand	6,2 g	
		46,8 g.	

Die erste Fraktion ist ein Gemisch von Äther und Benzol, welches bei der Temperatur des Wasserbades nicht abdestilliert war.

Fraktion 2 konnte nach Analogie mit den vorher bebeschriebenen Fällen den Äthylester der Isovaleriansäure enthalten. Beim Verseifen dieser Fraktion mit Kalilauge erhielt ich ein Salz, aus dem das Silbersalz gewonnen wurde. (Analyse nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser.)

1. 0,3342 g Substanz gaben 0,1750 g Ag.
2. 0,1730 g Substanz gaben 0,0890 g Ag.

	Berechnet für $C_5H_9AgO_2$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	51,67	51,59	51,44 %.

Diese Reaktion verläuft analog den früheren:

1. $(CH_3)_2CHCHBrCOOC_2H_5 + Mg = (CH_3)_2CHCHMgBrCOOC_2H_5$.

Bei der Einwirkung von Wasser auf diese Verbindung bildet sich der Äthylester der Isovaleriansäure.

2. $2(CH_3)_2CH.CHMgBrCOOC_2H_5 =$

$$(CH_3)_2CHCHMgBrC\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ -OC_2H_5\\ \diagdown CH(CH_3)_2.CHCOOC_2H_5\end{matrix}$$

Beim Zersetzen dieser Verbindung durch Wasser bildet sich unter Abspaltung eines Molekül C_2H_5OH ein Ketonester:

3. $(CH_3)_2CHCHMgBrC(OMgBr)(OC_2H_5)CH.CH(CH_3)_2COOC_2H_5 + 2HOH =$
$2MgBrOH + (CH_3)_2CHCH_2C(OH)(OC_2H_5)CH[CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$
$\xrightarrow{-C_2H_5OH}$ $[(CH_3)_2CH]CH_2COCH[CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$.

Diese Verbindung ist der Äthylester der Valerylvaleriansäure und der Hauptteil der Fraktion 190°—250°. Nach mehrfachem Destillieren über gepulvertem Magnesium habe ich eine Fraktion 237,2°—237,4° (korr. bei 768,5 mm Barometerstand) isolieren können. Sie ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Ausbeute 60,3% der Theorie.

1. 0,1834 g Substanz gaben 0,4500 g CO_2 und 0,1690 g H_2O.
2. 0,1920 g Substanz gaben 0,4744 g CO_2 und 0,1758 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	67,23	66,91	67,39 %
H	10,36	10,24	10,18 „.

Die Verseifung des Ketonesters führt zur Bildung eines Ketons — des Isovalerons; man verwendet 15prozent. Lauge und kocht 10 Stunden lang. Nach Abdestillieren mit Wasserdampf, vermischt man das abgehobene Destillat mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Natron. Nach einiger Zeit haben sich Kristalle ausgeschieden, welche aus Ligroin umkristallisiert bei 108°—109° schmelzen. Die Substanz ist in Alkohol, Äther und Ligroin löslich. Diese Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt entsprechen dem von Nef und Dyltey[1]) beschriebenen Valeronsemicarbazon.

Die Spaltung des Ketonesters wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(CH_3)_2CHCH_2COCHCH(CH_3)_2COOC_2H_5 + HOH =$$
$$[(CH_3)_2CHCH_2]_2CO + CO_2 + C_2H_5OH.$$

---

[1]) Ann. Chem. 318, 167 (1901).

Durch Einwirkung von Ätzbaryt bildet sich $BaCO_3$, was für die Abspaltung von Kohlendioxyd spricht.

Auch in diesem Falle bildet sich eine hoch siedende Fraktion, welche beim längeren Stehen teilweise kristallisiert. Diese Kristalle schmelzen bei 112,5°—115° zu einer trüben Flüssigkeit zusammen. Näher habe ich die Verbindung nicht untersucht.

Ich habe versucht, ein Analogon des mit Bromisobuttersäureäthylester und Benzaldehyd dargestellten Ketonlaktons zu bekommen. Beim Eintröpfeln von Benzaldehyd in die Auflösung von Mg in Bromisovaleriansäureester geht freilich eine Reaktion vor sich, aber nach der üblichen Bearbeitung des Reaktionsgemisches entsteht kein kristallinisches Produkt; man erhält einen Teil des nicht in die Reaktion eingetretenen Benzaldehydes zurück, und eine schwer bewegliche, nicht kristallinische und beim Destillieren auch unter stark vermindertem Druck sich zersetzende Flüssigkeit.

Zusammenfassung. Bei der Einwirkung des Magnesiums auf verschiedene Bromester bekommt man mindestens drei Produkte: 1. den Äthylester der Säure, welche dem angewandten Bromester entspricht — das Magnesium wirkt in diesem Falle reduzierend; 2. einen Ketonester; 3. eine höher siedende, manchmal kristallisierende Substanz. Isobromester geben bessere Ausbeuten an Ketonester, als die normalen Ester.

Brompropionsäureäthyl	Propionylpropionester	35,3 %
n-Brombuttersäureäthyl	Butyrylbuttersäureester	40,5 „
Bromisobuttersäureäthyl	Tetramethylacetessigester	67,3 „
Bromisovaleriansäureäthyl	Valerylvaleriansäureäthyl	60,3 „.

Propionylpropionsaures Äthyl entsteht leicht bei Einwirkung von Na auf Propionsäureäthylester; andere Ester geben aber mit Na keinen entsprechenden Ketonester; mittels der vorgeschlagenen Methode kann man aber unschwer Ketonester verschiedener Konstitution synthesieren.

Die Reaktion zwischen Magnesium, Bromester und Carbonyl verläuft anormal im Vergleich mit der Reformatzkyschen Synthese. Die von mir aufgestellte Stabilitätsregel[1]) der metallorganischen Verbindungen gibt Aufschluß über die Ursachen dieser Anomalie.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 393 (1908).

[2]) Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um eine Tatsache zu besprechen, welche der Stabilitätsregel anscheinend widerspricht: es ist

Von zwei metallorganischen Verbindungen: $(CH_3)_2CMgBr\,COOC_2H_5$ und $(CH_3)_2CZnBrCOOC_2H_5$ muß die zweite stabiler sein, wegen des größeren Atomgewichtes des Zinkes.

Die Magnesiumverbindung aber muß aus demselben Grunde reaktionsfähiger sein, und dieses findet den Ausdruck darin, daß $(CH_3)_2CMgBrCOOC_2H_5$ unter dem Einfluß der Doppel-

---

bekannt, daß Zink-Jodallyl, ZnC_3H_5J, viel reaktionsfähiger, als die gesättigten Zn-Halogenverbindungen ist; so z. B. entstehen tertiäre Alkohole aus $ZnCH_3J$, ZnC_2H_5J und nur solchen Ketonen, welche kein Methyl enthalten; ZnC_3H_5J reagiert aber mit allen Ketonen; nun müßte man also der Stabilitätsregel zufolge erwarten, daß eine Verbindung C_3H_5MgJ noch viel reaktionsfähiger erscheinen werde. Dies ist aber nicht der Fall. Grignard hat seinerzeit gezeigt, daß aus C_3H_5J und Magnesium eine Verbindung $C_3H_5MgJ.C_3H_5J$ entsteht, welche zu Synthesen absolut ungeeignet ist. In diesem Falle scheint also die Organomagnesiumverbindung stabiler zu sein, als die entsprechende Zn-Verbindung.

Die Reaktion zwischen C_3H_5J und Mg stelle ich mir folgendermaßen vor:

I. $CH_2:CHCH_2J + Mg = CH_2:CHCH_2MgJ = C_3H_5MgJ.$

II. $$C_3H_5MgJ + CH_2:CHCH_2J = \begin{matrix} CH_2 & - & CHCH_2J \\ | & & | \\ C_3H_5 & & MgJ \end{matrix}$$

oder

I. $$\begin{matrix} CH_2 & - & CHCH_2J \\ | & & | \\ MgJ & & C_3H_5 \end{matrix}.$$

Also die Doppelbindung des Allyljodids vermag die instabile Mg-Verbindung zu spalten, was sie der stabilen Zn-Verbindung gegenüber nicht vollbringen kann. Die Einwirkung vom Carbonyl auf Verbindung I bleibt resultatlos, und es wird immer weniger Magnesium verbraucht, als die Theorie erfordert.

Also die Reaktion zwischen Mg und C_3H_5J ist eine mehrphasige, und man muß erwarten, daß in diesem Falle das Zn dem Mg vorzuziehen ist. Aber wie ich schon erwähnt habe, kann man auch in diesem Falle das Magnesium gebrauchen, nur muß man auf das Metall mit einem Gemisch von C_3H_5J und Carbonylverbindung einwirken. Dann werden die zu erwartenden tertiären Alkohole entstehen. Dieses sind eben die Bedingungen, unter welchen W. P. Jaworsky im Laboratorium von Prof. S. N. Reformatzky gearbeitet hat und tertiäre Alkohole in sehr guten Ausbeuten erhielt, worüber nächstens ausführlich berichtet werden wird. *)

Hierdurch ist dieser scheinbare Widerspruch mit der Stabilitätsregel widerlegt, und die Trägheit der Mg-Allyl-Halogenverbindungen vom Standpunkt der Stabilitätsregel erklärt.

*) Priv. Mitteilung Dr. W. P. Jaworsky.

bindung des Carbonyls des zweiten Moleküls derselben Verbindung einen Zerfall in MgBr und $(CH_3)_2C - COOC_2H_5$ erleidet. Die stabilere Zn-Verbindung widersteht diesem Zerfall, oder erleidet ihn in geringerem Maße wie die Mg-organische Verbindung. [Blaise und Marçilly[1]); bromisobuttersaures Äthyl und Zink geben höchstens 33,5% Tetramethylacetessigester[2]), während man mit Mg leicht eine Ausbeute von 67% erreicht.]

Folglich ist es notwendig, um das Mg anstatt des Zinkes in der Synthese von Reformatzky einzuführen, die Reaktion so zu leiten, daß die Zersetzung der Mg-Verbindung durch ein anderes Carbonyl, nicht aber durch ein Carbonyl eines gleichen Moleküls hervorgerufen wird. Dies erreicht man, indem man auf Mg ein Gemisch von Bromester und Carbonylverbindung einwirken läßt, wie Zelinsky und Gutt[3]), Schrötter[4]) und Tiffeneau[5]) gezeigt haben. Dieses gelingt aber nicht in allen Fällen; so verhindern Benzaldehyd und Aceton die Reaktion; sie wirken als negative Katalysatoren. Besonders ist der letzte Fall bemerkenswert, da Schrötter aus Jodessigester, Magnesium und aromatischen Ketonen sehr leicht bei Abwesenheit von Äther oder eines sonstigen Katalysators in guten Ausbeuten β-Alkylzimmtsäuren erhält.

In meiner früher zitierten Abhandlung habe ich zu zeigen versucht, in welchen Fällen das Zink bessere Dienste als das Magnesium leisten wird: wenn man in einer mehrphasigen Reaktion die Produkte der ersten Phase isolieren will, oder wenn man die Reaktion auf der ersten Phase zu irgend einer Einwirkung festhalten will, ist das Zink dem Magnesium vorzuziehen; die Reformatzkysche Synthese ist aber eine mehrphasige Reaktion, in welcher zur Darstellung von Oxysäure nur die erste Phase von Wichtigkeit ist; folglich muß man

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 110.

[2]) Private Mitteilung von Dr. M. Žsdanowitz aus dem Laboratorium von Prof. Dr. S. N. Reformatzky.

[3]) Ber. 35, 2140 (1902).

[4]) Ber. 37, 1090 (1904); 40, 1589 (1907); 41, 5 (1908).

[5]) Comp. rend. 138, 985 (1904).

erwarten, daß bei dieser Synthese das Zink durch das Magnesium nicht verdrängt werden wird.[1])

Herrn Prof. Dr. S. N. Reformatzky spreche ich auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aus für die vorgeschlagene Untersuchung, sowie für die Aufmerksamkeit, welche seinerseits meiner Arbeit während des Laufes dieser Untersuchung geschenkt worden ist.

Kiew, 25./7. Februar 1908.

Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile;

von

Julius Tröger und **Adolf Prochnow.**

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

II. Kondensationen dieser Nitrile mit aromatischen Aldehyden bezw. Amylnitrit und Natriumäthylat.

Die von J. Tröger und W. Hille[2]) zuerst beschriebenen arylsulfonierten Acetonitrile, die man, wie in der vorangehenden Mitteilung[3]) schon kurz erläutert ist, als Analoga des Acetessigesters, Cyanessigesters bezw. des Benzylcyanids auffassen kann, sind bereits in der Kälte in Natronlauge löslich, setzen der Verseifung der Cyangruppe mit Alkalien einen großen Widerstand entgegen und lassen sich daher selbst nach längerem Erwärmen mit Alkalien aus ihrer alkalischen Lösung durch stärkere oder schwächere Säuren unverändert wieder ausfällen. Ferner sind in diesen Nitrilen von der allgemeinen Formel, RSO_2CH_2CN, wie J. Tröger und P. Vasterling[4]) gezeigt

---

[1]) Rupe u. Busolt, Ber. 40, 4537 (1907); besonders Fußnote S. 4538.

[2]) Dies. Journ. [2] 71, 201—235. [3]) Daselbst [2] 78, 1—20.

[4]) Daselbst [2] 72, 323—340.

haben, die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Alkoholradikale (Methyl, Benzyl) ersetzbar, und man gelangt so leicht zu dialkylierten Arylsulfonacetonitrilen. Die Alkalilöslichkeit der arylsulfonierten Acetonitrile, sowie die leichte Einführung von Alkoholradikalen in dieselben, sind ein Beweis für die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe. Einen weiteren Beweis hierfür bilden die nachstehend beschriebenen Versuche, bei denen sich diese arylsulfonierten Acetonitrile gegenüber aromatischen Aldehyden einerseits und Amylnitrit und Natriumäthylat andererseits, ganz analog wie Benzylcyanid verhalten, z. B.:

I. $C_6H_5COH + C_6H_5CH_2CN = C_6H_5CH : C(C_6H_5)CN + H_2O$
Benzylcyanid
$C_6H_5COH + RSO_2.CH_2CN = C_6H_5CH : C(SO_2R)CN + H_2O.$
arylsulfon. Acetonitril.

II. $C_5H_{11}ONO + C_6H_5CH_2CN + NaOC_2H_5 =$
Benzylcyanid
$C_5H_{11}OH + C_2H_5OH + (NaON) : C(C_6H_5)CN.$
$C_5H_{11}ONO + RSO_2CH_2CN + NaOC_2H_5 =$
arylsulfon. Acetonitril
$C_5H_{11}OH + C_2H_5OH + (NaON) : C(SO_2R)CN.$

Diese Beispiele lehren, daß C_6H_5- und RSO_2-Gruppe im Verein mit einer CN-Gruppe einen ähnlichen Einfluß ausüben wie $COOC_2H_5$ bezw. CH_3CO, die eine CH_2-Gruppe umgeben. Aus den angeführten Beispielen möchte es wohl scheinen, daß außer der RSO_2-Gruppe es vor allem einer CN-Gruppe benötigt, um die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe leicht beweglich und zu Kondensationen geeignet zu machen. Dem ist aber nicht so, sondern die CN-Gruppe kann, wie weitere, allerdings noch nicht völlig abgeschlossene Versuche, über die später ausführlich berichtet werden soll, lehren, auch durch $COOC_2H_5$ bezw. $CONH_2$ vertreten sein. Allerdings sei hier gleich bemerkt, daß unter diesen abgeänderten Bedingungen die Kondensation wesentlich erschwert wird. So läßt sich z. B. Benzolsulfonessigester, $C_6H_5SO_2.CH_2.COOC_2H_5$, mit Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung nach Zusatz von wenig Natriumäthylat (wäßrige Natronlauge reagiert nicht) kondensieren, doch gelingt die Kondensation nicht so leicht

wie bei obigen Nitrilen, und scheint auch nicht zu völlig analogen Verbindungen zu führen. Mit $C_5H_{11}ONO$ und C_2H_5ONa ist bisher bei den arylsulfonierten Essigestern eine Kondensation nicht gelungen, während $C_5H_{11}OH$ und C_2H_5ONa mit Arylsulfonacetamiden, $RSO_2CH_2(CONH_2)$, unter Bildung von Oximen, $RSO_2.C(NOH)CONH_2$, bezw. deren Natriumverbindungen reagierten. Versuche, die bereits seit längerer Zeit im Gange sind, sollen weiter darüber Aufschluß geben, wie weit sich die Leichtbeweglichkeit der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe erhalten läßt, wenn diese Gruppe einerseits an RSO_2, andererseits statt an CN an $CONH_2$, $COOC_2H_5$, COOH gebunden ist.

Kondensation von arylsulfonierten Acetonitrilen mit aromatischen Aldehyden. Wie oben bereits erwähnt, verhalten sich die arylsulfonierten Acetonitrile bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden ganz analog wie das Benzylcyanid. Die Kondensation erfolgt außerordentlich leicht, wenn man an Stelle des sonst üblichen Natriumäthylates einen oder zwei Tropfen wäßriger Natronlauge als kondensierendes Agens verwendet, eine Beobachtung, die bei analogen Kondensationen von Benzylcyanid und aromatischen Aldehyden schon von R. von Walther und A. Wetzlich[1]) gemacht worden ist. Die zu den nachstehend verzeichneten Kondensationsversuchen benutzten arylsulfonierten Acetonitrile wurden nach J. Tröger und W. Hille aus Monochloracetonitril und arylsulfinsauren Salzen in der Weise bereitet, daß das feinzerriebene, mit wenig Alkohol durchfeuchtete sulfinsaure Salz mit der berechneten Menge Monochloracetonitril im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt und der erkaltete, mit wenig kaltem Wasser ausgesüßte, zerkleinerte Rohrinhalt schließlich aus Alkohol kristallisiert wurde. Die Kondensation der genannten Nitrile mit aromatischen Aldehyden wurde in der Weise ausgeführt, daß das in wenig Wasser suspendierte Nitril nach Zusatz der berechneten Menge Aldehyd und einiger Tropfen (1—2) wäßriger Natronlauge schwach erwärmt wurde. Stets war ein gewisser Alkoholzusatz nötig, um den Aldehyd in Lösung zu bringen und so eine glatte Kondensation zu ermöglichen. Ein Zeichen für eingetretene Kondensation

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 169—198.

ist, daß die schwach alkalische Flüssigkeit mehr oder weniger gefärbt ist. Die hier mitgeteilten Kondensationsprodukte sind aus Benzol-, p-Toluol-, β-Naphtalin- und p-Brombenzolsulfonacetonitril einerseits und Benz-, Salicyl-, Anis-, p-Nitrobenz- und Zimtaldehyd andererseits hergestellt. Weitere Versuche, bei denen Cuminol, p-Oxybenzaldehyd, Dimethylamidobenzaldehyd usw. auf ihre Kondensationsfähigkeit den erwähnten Nitrilen gegenüber geprüft worden sind, haben gelehrt, daß die Kondensation nicht immer gleich glatt verläuft, und daß auffallenderweise mit Dimethylamidobenzaldehyd durchweg prächtig rot gefärbte Kondensationsprodukte erhalten werden, während alle anderen, bisher geprüften Körper farblos bezw. gelb gefärbt sind. Über diese bisher noch nicht abgeschlossenen Kondensationsversuche soll später berichtet werden.

Benzylidenbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfonzimtsäurenitril),

$$C_{15}H_{11}NSO_2 = C_6H_5CH:C(SO_2C_6H_5)CN,$$

bildet sich, wenn man Benzolsulfonacetonitril mit Benzaldehyd und einer Spur Natronlauge kondensiert. Die wäßrig-alkoholische Kondensationsflüssigkeit färbt sich erst schwach gelb, dann rotgelb. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, bildet das Benzylidenbenzolsulfonacetonitril große, weiße, bei 135° schmelzende Nadeln.

I. 0,1352 g Substanz gaben 0,333 g CO_2, entprechend 0,09082 g C = 67,17 % C und 0,051 g H_2O, entsprechend 0,005733 g H = 4,24 % H.

II. 0,2763 g Subst. gaben 0,2424 g $BaSO_4$, entsprechend 0,033283 g S = 12,03 % S.

III. 0,2726 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 21° und 744 mm, entsprechend 0,0141478 g N = 5,19 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{11}NSO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C = 66,86	67,17	—	—	%
H = 4,13	4,24	—	—	„
N = 5,22	—	—	5,19	„
S = 11,91	—	12,03	—	„.

Salicylidenbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfonoxyzimtsäurenitril),

$$C_{15}H_{11}NSO_3 = OH.C_6H_4.CH:C(SO_2C_6H_5)CN.$$

Wird Benzolsulfonacetonitril mit der berechneten Menge Salicyl-

aldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von einem Tropfen Natronlauge durch gelindes Erwärmen kondensiert, so tritt eine orange bis braune Färbung der Flüssigkeit ein. (Die Menge des Alkohols bei den Kondensationen ist zweckmäßig immer so zu wählen, daß beim Erwärmen nach eingetretener Färbung das Reaktionsprodukt in Lösung gehen und beim Erkalten der filtrierten Lösung sich wieder ausscheiden kann.) Das nach erfolgter Kondensation aus der erkaltenden Flüssigkeit sich abscheidende Salicylidenbenzolsulfonacetonitril wurde behufs weiterer Reinigung dreimal aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert und bildete, so gereinigt, einen aus mikrokristallinischen Nadeln bestehenden, bei 160° schmelzenden Körper.

I. 0,1926 g Subst. gaben 0,1540 g $BaSO_4$, entsprechend 0,021145 g S = 10,98 % S.

II. 0,2054 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 14° und 734 mm, entsprechend 0,0099968 g N = 4,87 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{11}NSO_3$:	Gefunden: I.	II.
N = 4,92	—	4,87 %
S = 11,24	10,98	— „

Anisylidenbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfonmethoxyzimtsäurenitril),

$$C_{16}H_{13}NSO_3 = CH_3OC_6H_4.CH:C(SO_2C_6H_5)CN.$$

Benzolsulfonacetonitril, mit der berechneten Menge Anisaldehyd in Gegenwart einer Spur Natronlauge und unter Alkoholzusatz schwach erwärmt, gab eine orangefarbene Flüssigkeit, aus der das Reaktionsprodukt langsam in großen gelben Nadeln auskristallisierte. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol blieb der Körper gelb gefärbt und zeigte den Schmelzpunkt 113°.

I. 0,1156 g Substanz gaben 0,2706 g CO_2, entsprechend 0,0738 g C = 63,84 % C und 0,0455 g H_2O, entsprechend 0,005055 g H = 4,37 % H.

II. 0,3302 g Substanz gaben 0,2608 g $BaSO_4$, entsprechend 0,03581 g S = 10,84 % S.

III. 0,1718 g Substanz gaben 7,4 ccm N bei 22° und 735 mm, entsprechend 0,0080993 g N = 4,71 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{13}NSO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 64,17	63,84	—	— %
H = 4,39	4,37	—	— „
N = 4,69	—	—	4,71 „
S = 10,71	—	10,84	— „.

p-Nitrobenzylidenbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfonnitrozimtsäurenitril),

$$C_{15}H_{10}N_2SO_4 = NO_2.C_6H_4.CH:C(SO_2C_6H_5)CN.$$

Wurde aus Benzolsulfonacetonitril und p-Nitrobenzaldehyd erhalten. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich erst orangerot, dann blutrot und das Reaktionsprodukt kristallisierte in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die beim Umkristallisieren aus Alkohol gelb gefärbt blieben und bei 159° schmolzen.

I. 0,089 g Substanz gaben 0,1870 g CO_2, entsprechend 0,051 g C = 57,3 % C und 0,0272 g H_2O, entsprechend 0,003022 g H = 3,4 % H.

II. 0,1302 g Substanz gaben 10,5 ccm N bei 22° und 744 mm, entsprechend 0,011634 g N = 8,94 % N.

III. 0,3224 g Subst. gaben 0,2476 g $BaSO_4$, entsprechend 0,033997 g S = 10,54 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}N_2SO_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 57,28	57,3	—	— %
H = 3,21	3,4	—	— „
N = 8,94	—	8,94	— „
S = 10,20	—	—	10,54 „.

Cinnamylidenbenzolsulfonacetonitril, $C_{17}H_{13}NSO_2 = (C_6H_5CH:CH)CH:C(SO_2C_6H_5)CN$. Bei der Kondensation von Benzolsulfonacetonitril mit Zimtaldehyd war ein größerer Alkoholzusatz nötig, da sonst aus der gelb gefärbten Reaktionsflüssigkeit sich der Körper ölig abscheidet. Das langsam aus einer mit einer hinreichenden Menge Alkohol versetzten Lösung sich abscheidende kristallinische Produkt bildet nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, bei 146° schmelzende Nadeln.

I. 0,0833 g Substanz gaben 0,2104 g CO_2, entsprechend 0,057382 g C = 68,89 % C und 0,0354 g H_2O, entsprechend 0,003933 g H = 4,72 % H.

II. 0,2616 g Subst. gaben 0,207 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0284225 g S = 10,86 % S.

III. 0,2198 g Substanz gaben 9,3 ccm N bei 15° und 744 mm, entsprechend 0,0106578 g N = 4,85 % N.

Benzyliden-p-toluolsulfonacetonitril (α-Toluolsulfonzimtsäurenitril),

$C_{16}H_{13}NSO_2 = C_6H_5CH:C(SO_2C_7H_7)CN.$

Entsteht, wenn man in der üblichen Weise p-Toluolsulfonacetonitril mit der berechneten Menge Benzaldehyd kondensiert. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in zu Büscheln vereinigten, langen, weißen, bei 114° schmelzenden Nadeln ab, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol konstant blieb.

I. 0,1176 g Substanz gaben 0,2915 g CO_2, entsprechend 0,0795 g C = 67,6 % C und 0,0451 g H_2O, entsprechend 0,00501 g H = 4,26 % H.

II. 0,2031 g Substanz gaben 0,1686 g $BaSO_4$, entsprechend 0,02315 g S = 11,4 % S.

III. 0,1686 g Substanz gaben 7,4 ccm N bei 24° und 756 mm, entsprechend 0,008251 g N = 4,89 % N.

IV. 0,1857 g Substanz gaben 8 ccm N bei 14° und 754 mm, entsprechend 0,009336 g N = 5,03 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{13}NSO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 67,79	67,6	—	—	— %
H = 4,64	4,26	—	—	— „
N = 4,96	—	—	4,89	5,03 „
S = 11,32	—	11,4	—	— „.

Salicyliden-p-toluolsulfonacetonitril (α-Toluolsulfonoxyzimtsäurenitril), $C_{16}H_{13}NSO_3 = OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_7H_7)CN$. Unter Alkoholzusatz in Gegenwart von wenig NaOH und unter schwachem Erwärmen aus p-Toluolsulfonacetonitril und Salicylaldehyd erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich orangerot und das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort beim Erkalten kristallinisch aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren zeigt die Verbindung den Schmelzp. 152°.

I. 0,1583 g Subst. gaben 0,1215 g $BaSO_4$, entsprechend 0,016683 g S = 10,54 % S.

II. 0,2072 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 20° und 748 mm, entsprechend 0,0100214 g N = 4,84 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{13}NSO_3$:	Gefunden: I.	II.
S = 10,71	10,54	— %
N = 4,69	—	4,84 „.

Anisyliden-p-toluolsulfonacetonitril (α-Toluolsulfonmethoxyzimtsäurenitril), $C_{17}H_{15}NSO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(SO_2C_7H_7)CN$. Das aus der orangeroten Reaktionsflüssigkeit auskristallisierende Kondensationsprodukt von p-Toluolsulfonacetonitril mit Anisaldehyd bildete zu Büscheln vereinigte schwach gelb gefärbte Nadeln, die, aus Alkohol nochmals umkristallisiert, bei 110° schmolzen.

I. 0,254 g Substanz gaben 0,189 g $BaSO_4$, entsprechend 0,02595 g S = 10,22 % S.

II. 0,2112 g Substanz gaben 8 ccm N bei 19° und 751 mm, entsprechend 0,009084 g N = 4,3 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{15}NSO_3$:		Gefunden: I.	II.
S =	10,23	10,22	— %
N =	4,48	—	4,3 „.

p-Nitrobenzyliden-p-toluolsulfonacetonitril (α-Toluolsulfon-p-nitrozimtsäurenitril), $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = NO_2.C_6H_4CH:C(SO_2C_7H_7)CN$. Bei der Kondensation von p-Toluolsulfonacetonitril und p-Nitrobenzaldehyd war größerer Alkoholzusatz und stärkeres Erwärmen nötig. Das aus der zuerst gelb, dann gelbrot bis bordeauxrot gefärbten Flüssigkeit überraschend schnell ausfallende Reaktionsprodukt bestand aus gelben Nadeln, die in Alkohol schwer löslich waren und, aus Benzol umkristallisiert, bei 198° schmolzen.

I. 0,0911 g Substanz gaben 0,197 g CO_2, entsprechend 0,053727 g C = 58,98 % C und 0,0285 g H_2O, entsprechend 0,003166 g H = 3,48 % H.

II. 0,1392 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 20° und 763 mm, entsprechend 0,0117147 g N = 8,42 % N.

III. 0,249 g Substanz gaben 0,182 g $BaSO_4$, entsprechend 0,02499 g S = 10,04 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{12}N_2SO_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C =	58,49	58,98	—	— %
H =	3,69	3,48	—	— „
N =	8,55	—	8,42	— „
S =	9,77	—	—	10,04 „.

Einwirkung von Zimtaldehyd auf p-Toluolsulfonacetonitril.

Trotz mehrmaliger Versuche gelang es nicht, durch Kondensation von p-Toluolsulfonacetonitril mit Zimtaldehyd einen

einheitlichen Körper zu isolieren. Regelmäßig schied sich ein öliges, gelb gefärbtes Reaktionsprodukt ab, auch nachdem die Kondensation anstatt in wäßrig-alkoholischer Suspension in absolutem Alkohol versucht wurde. Der aus der gelben Flüssigkeit ausfallende ölige Körper löste sich leicht in Alkohol, Essigäther, Chloroform und Benzol, war dagegen nicht löslich in Ligroin. Ein Produkt von konstantem Schmelzpunkt ließ sich nicht isolieren; in einigen Fällen wurde nicht in Reaktion getretenes Nitril erhalten.

Benzyliden-β-naphtalinsulfonacetonitril (Naphtylsulfonzimtsäurenitril),

$$C_{19}H_{13}NSO_2 = C_6H_5CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN.$$

Die Kondensation des β-Naphtylsulfonacetonitrils mit Benzaldehyd führte zu einem Körper, der langsam in größeren Nadeln auskristallisierte. Die Reaktionsflüssigkeit war rotbraun gefärbt. Der Schmelzpunkt des umkristallisierten Kondensationsproduktes lag bei 122°.

I. 0,1472 g Substanz gaben 6,1 ccm N bei 20° und 738 mm, entsprechend 0,007771 g N = 4,6 % N.

II. 0,2248 g Substanz gaben 0,1602 g $BaSO_4$, entsprechend 0,022 g S = 9,78 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{13}NSO_2$:	Gefunden: I.	II.
N = 4,4	4,6	— %
S = 10,04	—	9,78 „.

Salicyliden-β-naphtalinsulfonacetonitril (Naphtalinsulfonoxyzimtsäurenitril), $C_{19}H_{13}NSO_3 = OH.C_6H_4.CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN$. β-Naphtalinsulfonacetonitril mit Salicylaldehyd kondensiert, gab eine gelbe, beim Erwärmen orangerot werdende Flüssigkeit, aus der sich plötzlich das Reaktionsprodukt ausschied. In Weingeist ist das Kondensationsprodukt so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Chloroform und Benzol. Aus letzterem kristallisiert es in mikrokristallinischen, bei 173° schmelzenden Nadeln.

I. 0,0845 g Substanz gaben 0,2102 g CO_2, entsprechend 0,05733 g C = 67,85 % C und 0,031 g H_2O, entsprechend 0,003444 g H = 4,08 % H.

II. 0,134 g Subst. gaben 0,0898 g $BaSO_4$, entsprechend 0,012346 g S = 9,21 % S.

III. 0,156 g Substanz gaben 5,7 ccm N bei 20° und 760 mm, entsprechend 0,0065208 g N = 4,18 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{13}NSO_3$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	= 68,01	67,85	—	— %
H	= 3,92	4,08	—	— „
N	= 4,19	—	—	4,18 „
S	= 9,57	—	9,21	— „.

Anisyliden-β-naphtalinsulfonacetonitril (Naphtalinsulfonmethoxyzimtsäurenitril),

$C_{20}H_{15}NSO_3 = CH_3OC_6H_4CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN.$

Das durch Kondensation von β-Naphtalinsulfonacetonitril und Anisaldehyd erhaltene Reaktionsprodukt schied sich aus orangeroter Flüssigkeit langsam in hellgelben, bei 117° schmelzenden Nadeln ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant.

I. 0,0984 g Substanz gaben 0,2487 g CO_2, entsprechend 0,06783 g C = 68,93 % C und 0,0365 g H_2O, entsprechend 0,004055 g H = 4,12 % H.

II. 0,3427 g Subst. gaben 0,2246 g $BaSO_4$, entsprechend 0,030843 g S = 9,00 % S.

III. 0,2449 g Substanz gaben 9,2 ccm N bei 22° und 742 mm, entsprechend 0,010166 g N = 4,15 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{15}NSO_3$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	= 68,72	68,93	—	— %
H	= 4,34	4,12	—	— „
N	= 4,02	—	—	4,15 „
S	= 9,18	—	9,00	— „.

p-Nitrobenzyliden-β-naphtalinsulfonacetonitril (Naphtalinsulfonnitrozimtsäurenitril), $C_{19}H_{12}N_2SO_4 = NO_2.C_6H_4CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN$. β-Naphtalinsulfonacetonitril und p-Nitrobenzaldehyd gaben nach reichlichem Alkoholzusatz und starkem Erwärmen eine gelbrote, später bordeauxrote Flüssigkeit, aus der das Kondensationsprodukt in kleinen gelben Nadeln ausfiel. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich und wurde zuerst aus Essigäther und Alkohol, dann aus reinem Essigäther umkristallisiert. So gereinigt, schmilzt es bei 187°.

I. 0,1358 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 17° und 734 mm, entsprechend 0,01008 g N = 7,24 % N.

II. 0,1833 g Substanz gaben 0,1152 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01582 g S = 8,63 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{12}N_2SO_4$:	Gefunden: I.	II.
N = 7,71	7,42	— %
S = 8,8	—	8,63 „.

Cinnamyliden-β-naphtalinsulfonacetonitril, $C_{21}H_{15}NSO_2 = (C_6H_5CH:CH)CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN$.

Kondensiert man Zimtaldehyd mit β-Naphtalinsulfonacetonitril, so scheidet sich aus der gelben Reaktionsflüssigkeit die Verbindung halbölig aus, ließ sich aber aus Benzol in gelben, bei 157° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol sehr leicht löslich sind, erhalten.

I. 0,1056 g Substanz gaben 0,282 g CO_2, entsprechend 0,07691 g C = 72,83 % C und 0,0422 g H_2O, entsprechend 0,0046889 g H = 4,44 % H.

II. 0,2092 g Substanz gaben 7,5 ccm N bei 19° und 744 mm, entsprechend 0,0084375 g N = 4,03 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{15}NSO_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 72,99	72,83	— %
H = 4,39	4,44	— „
N = 4,07	—	4,03 „.

Benzyliden-p-brombenzolsulfonacetonitril (Brombenzolsulfonzimtsäurenitril), $C_{15}H_{10}BrNSO_2 = C_6H_5CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$. Entsteht bei der Kondensation von p-Brombenzolsulfonacetonitril mit Benzaldehyd. Aus der schwach gelb gefärbten Reaktionsflüssigkeit kristallisierte das Produkt allmählich in größeren Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 119° schmolzen.

I. 0,1455 g Substanz gaben 0,2756 g CO_2, entsprechend 0,075163 g C = 51,66 % C und 0,0374 g H_2O, entsprechend 0,004155 g H = 2,86 % H.

II. 0,2164 g Subst. gaben 0,1172 g AgBr, entsprechend 0,049874 g Br = 23,05 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}BrNSO_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 51,7	51,66	— %
H = 2,9	2,86	— „
Br = 22,97	—	23,05 „.

Salicyliden-p-brombenzolsulfonacetonitril (Brombenzolsulfonoxyzimtsäurenitril), $C_{15}H_{10}BrNSO_3 = OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$. Aus der durch Kondensation von p-Brombenzolsulfonacetonitril mit Salicylaldehyd erhaltenen, erst gelb, dann orangerot gefärbten Flüssigkeit kristallisierte das Reaktionsprodukt in Nadeln vom Schmelzp. 143° aus. Der Körper ist in Alkohol schwer löslich, wurde deshalb aus Essigäther und Alkohol umkristallisiert. Hierbei blieb der Schmelzpunkt konstant.

0,2182 g Substanz gaben 0,1126 g AgBr, entsprechend 0,047917 g Br = 21,96 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}BrNSO_3$:	Gefunden:
Br = 21,96	21,96 %.

Anisyliden-p-brombenzolsulfonacetonitril (Brombenzolsulfonmethoxyzimtsäurenitril), $C_{16}H_{12}BrNSO_3 = CH_3OC_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$. Das durch Kondensation von p-Brombenzolsulfonacetonitril und Anisaldehyd erhaltene, aus gelbroter Lösung auskristallisierende, schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 146°.

I. 0,1216 g Substanz gaben 0,2274 g CO_2, entsprechend 0,062018 g C = 51,0 % C und 0,036 g H_2O, entsprechend 0,004 g H = 3,29 % H.

II. 0,2188 g Substanz gaben 0,1088 g AgBr, entsprechend 0,0463 g Br = 21,15 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{12}BrNSO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 50,77	51,00	— %
H = 3,2	3,29	— „
Br = 21,14	—	21,16 „.

p-Nitrobenzyliden-p-brombenzolsulfonacetonitril (Brombenzolsulfonnitrozimtsäurenitril), $C_{15}H_9BrN_2SO_4 = NO_2.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$. Kondensiert man p-Brombenzolsulfonacetonitril mit p-Nitrobenzaldehyd unter reichlichem Alkoholzusatz und schwachem Erwärmen, so erhält man eine gelbgefärbte Flüssigkeit, aus der, noch ehe das ganze Nitril in Lösung gegangen ist, sich plötzlich ein gelb gefärbtes, in Alkohol schwer lösliches Reaktionsprodukt abscheidet, das

nach dem Umkristallisieren aus Essigäther und Alkohol bei 210° schmilzt.

I. 0,0734 g Substanz gaben 0,1231 g CO_2, entsprechend 0,033573 g C = 45,74 % C und 0,0177 g H_2O, entsprechend 0,001966 g H = 2,68 % H.

II. 0,3578 g Substanz gaben 0,170 g AgBr, entsprechend 0,072348 g Br = 20,22 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_9BrN_2SO_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 45,78	45,74	— %
H = 2,31	2,68	— „
Br = 20,34	—	20,22 „.

Cinnamyliden-p-brombenzolsulfonacetonitril, $C_{17}H_{12}BrNSO_2 = (C_6H_5CH:CH)CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$. Die Kondensation von p-Brombenzolsulfonacetonitril mit Zimtaldehyd ergab eine gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit, aus der das Reaktionsprodukt in gelb gefärbten Nadeln auskristallisierte. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigäther und Alkohol bei 176°.

0,213 g Substanz gaben 0,106 g AgBr, entsprechend 0,045109 g Br = 21,18 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{12}BrNSO_2$:	Gefunden:
Br = 21,37	21,18 %.

Kondensation von arylsulfonierten Acetonitrilen mit Amylnitrit und Natriumäthylat. Durch die vorstehend verzeichneten Kondensationsversuche, bei denen arylsulfonierte Acetonitrile mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart einer Spur wäßriger Natronlauge sich fast durchweg glatt kondensieren ließen, wurde der Beweis erbracht, daß die beiden Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe infolge der Nachbarschaft der Arylsulfon- und der Cyangruppe außerordentlich leicht beweglich sind. Es wurde nun weiterhin versucht, durch Einwirkung von Amylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat diese beiden Wasserstoffatome nach der bekannten Methode von Claisen durch den Oximrest zu ersetzen. Diese Reaktion führte zu einem positiven Ergebnis und lieferte in relativ guter Ausbeute die Natriumsalze der entsprechenden

Oxime. Zu diesem Zwecke wurden die fein zerriebenen arylsulfonierten Acetonitrile mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung, die auf 1 Mol. Nitril die einem Atom entsprechende Menge Natrium enthält, gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung mit der berechneten Menge Amylnitrit versetzt. Bleibt dieses Gemisch längere Zeit auf Eis stehen, so erfolgt die Abscheidung des gelbgefärbten Natriumsalzes der Oximverbindung. Nach etwa 24 Stunden sammelt man den Niederschlag und wäscht mit wenig Alkohol nach. Das Filtrat enthält noch gelöstes Natriumsalz. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure läßt sich das freie Oxim ausäthern. Im Nachstehenden sind die Analysen von solchen Oximnatriumsalzen, sowie den freien Oximen, die aus den Natriumsalzen durch Zerlegen mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Wasser gewonnen sind, angeführt. Die erhaltenen Oxime sind durchweg rein weiß, lassen sich aus viel heißem Wasser umkristallisieren, lösen sich in Alkalien unter Bildung von gelb gefärbten Alkalisalzen. Die Lösungen der neutralen Natriumsalze in Wasser geben mit Silbernitrat gelb gefärbte Silbersalze, analog gibt Bleiacetat gelb gefärbte Bleisalze. Ferner entstehen Oximäther und Oximester, wenn man in den Natriumverbindungen solcher Oxime das Natriumatom durch Einwirkung von Halogenalkylen, sowie Säurechloriden der Methan- und Benzolreihe gegen Alkohol- oder Säureradikale austauscht. Über die bereits dargestellten Silber- und Bleisalze der Oxime, ihre Äther und Ester soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden. In den nachstehend beschriebenen Oximen liegen Oxime oder Isonitrosoverbindungen von arylsulfonierten Formylcyaniden, $RSO_2.COCN$, vor. Versuche, aus den Oximen durch Spaltung mit Säuren solche Ketonitrile darzustellen, sind bereits im Gange, haben bisher aber noch kein recht befriedigendes Resultat ergeben. Gelingt diese Spaltung, so ist man imstande, Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung RSO_2CH_2CN in Verbindungen von der Zusammensetzung $RSO_2CO.CN$ zu verwandeln, d. h. über einen Umweg CH_2 durch CO zu ersetzen.

Isonitrosoverbindung des Benzolsulfonformylcyanids, $C_8H_6N_2SO_3 = (NOH):C(SO_2C_6H_5)CN$, weiße, bei 140° schmelzende Kristalle (aus Wasser).

0,1104 g Substanz gaben bei 26° und 762 mm 13,2 ccm N, entsprechend 0,0146916 g N = 13,31 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_6N_2SO_3$:	Gefunden:
N = 13,36	13,31 %.

Natriumverbindung, $C_8H_5N_2SO_3Na$, gelbes Pulver.

0,1562 g Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0482 g Na_2SO_4, entsprechend 0,01563 g Na = 10,01 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_8H_5N_2SO_3Na$:	Gefunden:
N = 9,93	10,01 %.

Isonitrosoverbindung des p-Toluolsulfonformylcyanids, $C_9H_8N_2SO_3$, weiße, bei 129° schmelzende Kristalle.

I. 0,1462 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 29° und 758 mm, entsprechend 0,0180774 g N = 12,37 % N.

II. 0,1324 g Substanz gaben 0,2327 g CO_2, entsprechend 0,0634636 g C = 47,93 % C und 0,0414 g H_2O, entsprechend 0,0046 g H = 3,48 % H.

Berechnet auf die Formel $C_9H_8N_2SO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 48,17	—	47,93 %
H = 3,6	—	3,48 „
N = 12,52	12,37	—.

Natriumverbindung, $C_9H_7N_2SO_3Na$, gelbes Pulver.

0,1012 g Substanz gaben 0,029 g Na_2SO_4, entsprechend 0,0094042 g Na = 9,29 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_9H_7N_2SO_3Na$:	Gefunden:
Na = 9,36	9,29 %.

Isonitrosoverbindung des β-Naphtalinsulfonformylcyanids, $C_{12}H_8N_2SO_3$, weiße, bei 80° schmelzende Kristalle.

0,1012 g Subst. gaben 9,7 ccm N bei 26° und 762 mm, entsprechend 0,0107961 g N = 10,67 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_8N_2SO_3$:	Gefunden:
N = 10,79	10,67 %.

Natriumverbindung, $C_{12}H_7N_2SO_3Na$, gelbes Pulver.

0,160 g Substanz gaben 0,0419 g Na_2SO_4, entsprechend 0,013587 g Na = 8,49 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_7N_2SO_3Na$:	Gefunden:
Na = 8,17	8,49 %.

Isonitrosoverbindung des p-Brombenzolsulfonformylcyanids, $C_8H_5BrN_2SO_3$, weiße, bei 163° schmelzende Kristalle.

0,105 g Subst. gaben 8,8 ccm N bei 23° und 763 mm, entsprechend 0,0099572 g N = 9,48 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_5BrN_2SO_3$:	Gefunden:
N = 9,71	9,48 %.

Natriumverbindung, $C_8H_4BrN_2SO_3Na$, gelbes Pulver.

0,2982 g Substanz gaben 0,0688 g Na_2SO_4, entsprechend 0,02231 g Na = 7,48 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_8H_4BrN_2SO_3Na$:	Gefunden:
Na = 7,41	7,48 %.

Über weitere Oxime und ihre oben schon erwähnten Abkömmlinge sind die Versuche schon abgeschlossen und soll gelegentlich hierüber berichtet werden.

Erwiderung auf die Abhandlung: Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting[1]), kritisch beleuchtet von A. J. van Schermbeek[2]);

von

Br. Tacke und H. Süchting.

(Laboratorium der Moor-Versuchstation zu Bremen.)

Der eine von uns hat im Jahre 1897[3]) eine Methode für die Bestimmung von freien Humussäuren im Hochmoorboden, also in stark saurem Moorboden in Vorschlag gebracht, die auf der Ermittelung der Kohlensäure beruht, die unter den am angegebenen Ort näher beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen durch die freien Humussäuren des Bodens aus Kalkcarbonat frei gemacht wird. Eine derselben anhaftende Unvollkommenheit, die für den Zweck, dem die Methode zunächst dienen sollte, nicht wesentlich ins Gewicht fiel, deren Beseitigung jedoch, um die Methode zu verschärfen und auch für schwach saure Böden brauchbar zu machen, wünschenswert erschien, ist durch die von dem anderen von uns[1]) vorgeschlagene Abänderung der Methode gehoben worden. Die Fehlerquelle lag darin, daß neben der durch Zersetzung des dem sauren Boden zugefügten Carbonats durch freie Humussäuren frei werdenden Kohlensäure sich durch Zerfall der organischen Masse selbst geringe Mengen von Kohlensäure bildeten. Bei Beachtung der für die Ausführung der ursprünglichen Methode gegebenen Vorschriften konnte dadurch unter Umständen der Gehalt an freien Humussäuren, ausgedrückt in Kohlensäure, um etwa 0,1 % zu hoch gefunden werden. Wird nach dem Vorschlage von Süchting die durch die freien Humussäuren des Bodens aus dem Carbonat entbundene Kohlensäure bestimmt durch

---

[1]) Süchting, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 151 (1908).

[2]) Dies. Journ. [2] 77, 489 (1908).

[3]) Tacke, Chemiker-Zeitung 1897, Bd. 21, No. 20.

Ermittelung des nicht zersetzten Restes einer bekannten Menge von kohlensaurem Kalk, der in geringem Überschuß dem Boden zugefügt ist, nach Beendigung der Reaktion zwischen diesem und den freien Humussäuren des Bodens, so wird oben bezeichnete Fehlerquelle vermieden, und das Verfahren gibt für alle Bodenarten sehr scharf übereinstimmende Resultate, wie die in Kürze erfolgende ausführliche Darstellung desselben dartun wird. Die vorläufige Mitteilung über diese verbesserte Methode hat nun Herr van Schermbeek einer lebhaften Kritik unterzogen, die sich namentlich auch gegen die Grundlage der Methode richtet. Es ist nicht ganz leicht, sich mit dieser Kritik auseinanderzusetzen, nicht wegen der durchschlagenden Beweiskraft derselben, sondern weil der Herr Kritiker über die Humussäuren des Bodens von den bisherigen Vorstellungen gänzlich abweichende Meinungen hat — — — wir sagen absichtlich Meinungen, denn das experimentelle Beweismaterial für seine Anschauungen ist mehr als dürftig — — — und weil es uns auch bei wiederholtem Studium seiner hierauf bezüglichen Abhandlungen nicht gelungen ist, uns zum vollen Verständnis derselben durchzuringen. Die hierher gehörigen Veröffentlichungen, namentlich die Mitteilung aus dem Gebiete der Bodenkunde und Bodenaufnahme[1]) lassen Zeile für Zeile erkennen, daß der Herr Kritiker die chemische Seite des Gegenstandes nur nebenamtlich behandelt, und es ist uns nicht möglich gewesen, den verworrenen Gedankengängen und Schlußfolgerungen desselben überall zu folgen. Soweit sich überhaupt die Ansicht des Verfassers erkennen läßt, sind die sog. Humussäuren, die er als „wissenschaftlichen Lapsus" bezeichnet, Absorptionskomplexe von mineralischen und organischen Kolloiden, sowie von fein verteilten Harzen, die verhältnismäßig große Mengen von Gärungssäuren und deren Salzen, sowie andere gelöste Salze aufnehmen und festhalten. Nur diese in dem „adsorptiv" gebundenen Wasser gelösten Säuren sind für die Reaktionen verantwortlich, die man den sog. Humussäuren zugeschrieben hat. Für die Bestimmung derselben gibt Herr van Schermbeek ein Verfahren an, auf das wir hier nicht näher eingehen können, das aber an Unsicherheit der Grund-

[1]) Zeitschr. f. Forst- u. Jagdwesen, Jahrg. 35, 587, 653, 719 (1903).

lagen und Willkürlichkeit der Voraussetzungen leidet. Irgend ein schwacher Versuch, seine praktische Brauchbarkeit darzutun und seine Fehlergrenzen festzustellen, wird überhaupt nicht gemacht.

Unter Berufung auf seine Auffassung über das Wesen der Humussäure, wie wir sie vorstehend kurz darzustellen versucht haben, erhebt der Herr Kritiker gegen die Grundlagen der von uns vorgeschlagenen Methode eine Reihe von Einwänden, die ebenso schwer verständlich sind, wie alle seine chemischen Darlegungen. Er gibt für die Methode 4 Kennzeichen an und behauptet, sie beruhe auf ebenso vielen „biologisch" unrichtigen Grundlagen. Nach seiner Meinung verläuft während der Ausführung der Bestimmung nach dem von uns vorgeschlagenen Verfahren im Reaktionsgemisch eine Vergärung, die schließlich Kohlensäure entstehen läßt und zur Ermittelung von Säuremengen führt, die die Wirklichkeit weit übersteigen. Unter „Vergärung" versteht der Herr Kritiker an die Tätigkeit von irgend welchen Mikroorganismen gebundene Umsetzungen, die zur Bildung von organischen Säuren bez. Kohlensäure führen. Bezeichnend für die chemische Denk- und Arbeitsweise desselben ist es, daß er zu dieser Auffassung lediglich durch Spekulation kommt, an den Versuch, nachzuweisen, daß solche „Gärungen" tatsächlich in dem Bodengemisch verlaufen, denkt er überhaupt nicht. Er hätte sich sonst leicht durch Sterilisation des Reaktionsgemisches überzeugen können, daß auch nach derselben seine vermeintlichen „Gärungen" noch erfolgen und daß die Werte für die Acidität des Bodens durch Sterilisation nicht vermindert werden. Wenn in dem nicht sterilisierten Boden durch irgend welche biologischen Prozesse während der Ausführung der Säurebestimmung kleine Mengen von Kohlensäure entstehen können, woran ja von vorneherein nicht zu zweifeln ist, so beeinflußt deren Menge jedenfalls die Acidität des Bodens nicht in meßbarer Weise. Warum sollen überhaupt „biologische" Erklärungen hier herangezogen werden, da es doch in der organischen Chemie wahrlich nicht an Beispielen fehlt, daß labile organische Substanzen ohne „Biologie" und „Vergärung" fortlaufenden Spaltungen unterliegen, und da die in der Literatur vorliegenden Nachrichten und unsere eignen z. T. noch unveröffentlichten Beobachtungen beweisen, daß die

Humussubstanzen, namentlich unter dem Einfluß alkalisch wirkender Stoffe, ebenfalls außerordentlich labile Körper sind.

Den zweiten „chemischen Hauptfehler", um uns der Ausdrucksweise des Herrn van Schermbeek anzupassen, begeht er in der Annahme, daß die nach unserem Verfahren ermittelte Menge freier Humussäure in dem kolloid oder adsorptiv gebundenen Wasser der Humussubstanzen gelöst sein müsse, und er gelangt naturgemäß mit dieser Annahme zu ganz erheblichen Konzentrationen der freien Säuremengen in der Bodenflüssigkeit. Was aber berechtigt ihn zu dieser Auffassung? Seine Annahme, daß die Humussäuren ein wissenschaftlicher Lapsus sind, daß es unlösliche Humussäuren nicht gebe? Ein sehr einfacher Versuch hätte ihn eines besseren belehren können, wenn er ihn nur gemacht hätte. Hätte er z. B. die nach seinem Verfahren ermittelte Menge an Humussäure etwa durch Zusatz von Calciumcarbonat oder Alkalicarbonat neutralisiert und den Rückstand auf seine Reaktion geprüft, unsertwegen, um alle „Biologie" und „Vergärung" auszuschließen, nach Sterilisation, so würde ihn die noch bestehende Acidität des Bodens und die starken chemischen Reaktionen, die derselbe auf Grund seiner sauren Beschaffenheit ausübt, wohl überrascht haben. Solange das Vorkommen unlöslicher oder schwerlöslicher Humussäuren nicht mit besseren Gründen bekämpft wird, als sie Herr van Schermbeek vorbringt, liegt keine Veranlassung vor, an dem Dasein derselben zu zweifeln. Mit Rücksicht auf diese grundsätzlichen Irrtümer unseres Herrn Kritikers können wir uns wohl versagen, den schwer entwirrbaren Gedankengängen und Folgerungen nachzugehen, die sich auf dieselben stützen. Wenn er jedoch am Schlusse seiner Abhandlung den Anspruch erhebt, dem wissenschaftlichen Unheil gesteuert zu haben, das durch die „unrichtige Erkenntnis dieser Absorptionskomplexe neben freien Säurelösungen", d. h. die bisherige Auffassung der Humussäuren angerichtet worden ist, so ist das eine Auffassung, die bei dem Mangel an chemischen Gesichtspunkten wohl verständlich ist, vor der nüchternen, wissenschaftlichen Betrachtung jedoch in Nichts zerfließt.

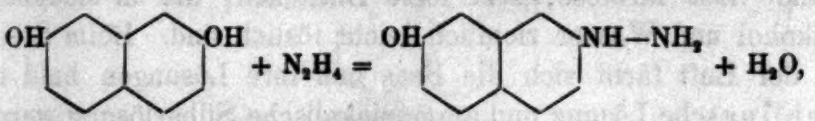
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

83. Über das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin;

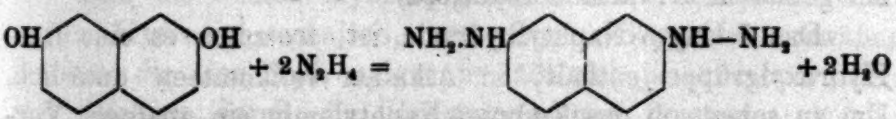
von

Hartwig Franzen und **W. Deibel.**

Der eine von uns hat früher[1]) gezeigt, daß durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenole bei Gegenwart von Hydrazinsulfit oder ohne dieses primäre Hydrazine entstehen; so bildet sich z. B. aus dem 2,3-Dioxynaphtalin das 2,3-Naphtylendihydrazin. Um weitere Vertreter der bisher fast unbekannten Dihydrazine kennen zu lernen, wurde die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das 2,7-Dioxynaphtalin untersucht. Bei dieser Reaktion sollte das 2,7-Naphtylendihydrazin entstehen. Es zeigte sich aber, daß in der Hauptsache nur eine Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe ersetzt wird, daß also vorwiegend das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin entsteht:



während das 2,7-Naphtylendihydrazin:



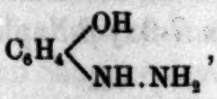
nur in ganz geringer Menge gebildet wird.

Daß die zweite Hydroxylgruppe des 2,7-Dioxynaphtalins so viel schwerer durch die Hydrazinogruppe ersetzt wird, ist sehr merkwürdig. Die Hydroxylgruppen stehen an zwei verschiedenen Kernen und beide in β-Stellung, und trotzdem reagiert die eine viel schwieriger als die andere. Es gelang nicht, durch längeres Erhitzen und durch Erhitzen auf höhere Temperatur die Menge des 2,7-Naphtylendihydrazins zu ver-

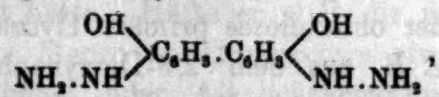
[1]) Ber. 38, 266 (1905) u. dies. Journ. [2] 76, 205 (1907).

mehren. Auch gelang es nicht, durch Erhitzen von 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin mit Hydrazinhydrat und Hydrazinsulfit größere Mengen des 2,7-Naphtylendihydrazins zu erhalten; das Reaktionsgemenge blieb in der Hauptsache unverändert.

Phenolhydrazine sind bis jetzt nur sehr wenig untersucht worden. Altschul[1]) hat einige Derivate des p-Oxyphenylhydrazins,



wie das Chlorhydrat, das Oxalat und das Nitrosohydrazin in Händen gehabt; die freie Base konnte er wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht erhalten. Weiter ist dann noch von Kunze[2]) das Biphenoldihydrazin,



dargestellt worden. Weitere Körper, die gleichzeitig Phenol und Hydrazin sind, konnten wir in der Literatur nicht auffinden.

Das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin verhält sich in seinen meisten Eigenschaften vollkommen analog den gewöhnlichen primären Hydrazinen. Die freie Base bildet in reinem Zustande fast farblose, sehr feine Blättchen, die in siedendem Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Base und ihre Lösungen bald rot. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden bei gelindem Erwärmen reduziert.

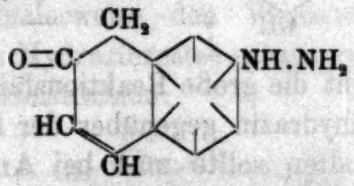
Das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin ist, trotzdem es eine freie Hydroxylgruppe enthält, in Alkalien vollkommen unlöslich. Um zu sehen, ob das 7-Oxy-β-Naphtylamin ein analoges Verhalten zeigt, haben wir dieses nach dem Verfahren von Bucherer[3]) durch Erhitzen von 2,7-Dioxynaphtalin mit Ammonsulfit und wäßrigem Ammoniak dargestellt; es zeigte sich, daß dieses im Gegensatz zu dem 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin in wäßrigen Alkalien leicht löslich ist. Das 7-Oxy-β-Naphtylamin zeigt also vom 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin einen tiefgehenden Unterschied.

---

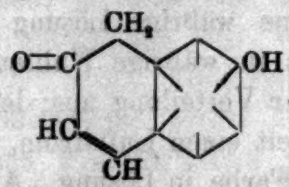
[1]) Dies. Journ. [2] 57, 202. [2]) Ber. 21, 3333 (1888).
[3]) Dies. Journ. [2] 69, 49.

Man kann vielleicht den Unterschied dadurch ausdrücken, daß man dem 7-Oxy-β-Naphtylamin die normale Formel eines Phenols:

dem 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin die tautomere Formel eines Ketons zuschreibt:

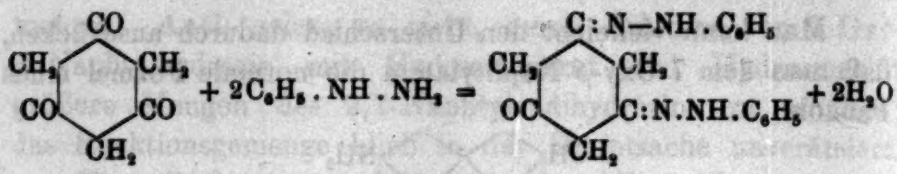


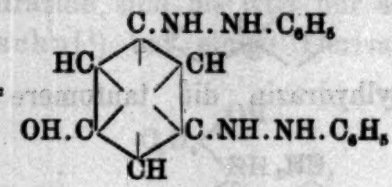
Damit wäre die Unlöslichkeit des Phenolhydrazins in Alkalien durch eine Formel ausgedrückt. Das 2,7-Dioxynaphtalin selbst zeigt schon ein eigentümliches Verhalten, da es nur mit einem Molekül eines Diazokörpers gekuppelt werden kann, während andere Dioxynaphtaline, wie z. B. das 2,3-Dioxynaphtalin, glatt mit 2 Mol. eines Diazokörpers zusammentreten. Deshalb kann auch dem 2,7-Dioxynaphtalin selbst eine tautomere Formel zuerteilt werden:



Daß die beiden Hydroxylgruppen sich auch verschieden gegen Hydrazin verhalten, ist schon weiter oben erwähnt worden; die eine Hydroxylgruppe läßt sich ja außerordentlich viel leichter durch die Hydrazinogruppe ersetzen, als die andere. Dieses Verhalten aber spricht wiederum gegen die Tautomerisation der einen Hydroxylgruppe, da man doch annehmen sollte, daß eine Ketogruppe sehr viel leichter mit Hydrazin reagiert, als eine Hydroxylgruppe, wie dies ja auch von Phloroglucin bekannt ist. Bei diesem lassen sich, wie Baeyer und Kochendörfer[1]) gezeigt haben, zwei Hydroxyl- bezw. Ketogruppen glatt durch den Phenylhydrazinorest ersetzen:

[1]) Ber. 22, 2189.



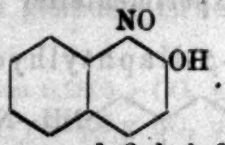


Baeyer schreibt die große Reaktionsfähigkeit des Phloroglucins dem Phenylhydrazin gegenüber der Ketoform zu. Ein ganz gleiches Verhalten sollte man bei Annahme der Ketoformel auch vom 2,7-Dioxynaphtalin und 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin erwarten. Wie aber weiter oben ausgeführt wurde, ist dies nicht der Fall. Die Reaktionsträgheit gegenüber Hydrazinhydrat und die Unlöslichkeit in Alkalien läßt sich nach unseren heutigen Kenntnissen nicht durch eine Konstitutionsformel ausdrücken.

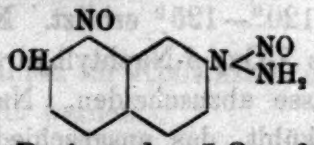
Ein eigentümliches Verhalten zeigt das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin in alkalischer Suspension gegenüber freiem Sauerstoff. Gießt man eine wäßrige Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes in wäßrige Kalilauge, so scheidet sich das Hydrazin in feiner Verteilung aus; leitet man durch diese Suspension längere Zeit einen Luftstrom, so geht das Hydrazin allmählich mit roter Farbe in Lösung. Aus der roten Lösung kann durch Kohlensäure ein Farbstoff gefällt werden, der leider nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich; mehrere Stickstoffbestimmungen ergaben den außerordentlich niedrigen Wert von nur 3 % N Andere Oxyhydrazine geben ebenfalls bei der Oxydation in alkalischer Lösung derartige Farbstoffe; jedenfalls wurde aus dem 3-Oxy-β-Naphtylhydrazin nach diesem Verfahren ebenfalls ein roter Farbstoff erhalten.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin entsteht ein Nitrosohydrazin, aber nicht das normale, sondern die Analysen deuten auf einen Körper hin, der noch eine weitere Nitrosogruppe enthält. Wahrscheinlich ist die zweite Nitrosogruppe in den Kern eingetreten. Läßt

man auf β-Naphtol salpetrige Säure einwirken, so entsteht das 1-Nitroso-β-Naphtol:



Wahrscheinlich ist nun, daß bei dem Dinitrosokörper aus dem 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin die eine Nitrosogruppe in dieselbe Stellung zu der Hydroxylgruppe getreten ist, während die andere normalerweise den Wasserstoff der sekundären Aminogruppe des Hydrazinrestes substituiert hat. Dem Körper würde also die Konstitution:



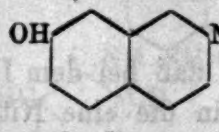
zukommen. Dieses Derivat des 7-Oxy-β-Naphtylhydrazins ist merkwürdigerweise in Alkalien löslich; es hat also die Konstitution eines wahren Hydroxylkörpers. Die Versuche wurden sowohl mit salzsaurem, als auch mit schwefelsaurem 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin in wäßriger Lösung vorgenommen; die berechnete Menge Natriumnitrit wurde unter Kühlung hinzugefügt. Es entstehen, je nach den Temperaturbedingungen, hellrot gefärbte Niederschläge von verschiedenem Schmelzpunkt, der über 300° steigt, wenn das Produkt in Kalilauge gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt wird; hierbei findet jedenfalls eine Polymerisation statt. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich.

Im übrigen verhält sich das Hydrazin vollkommen analog den gewöhnlichen primären Hydrazinen. Es verbindet sich mit 1 Mol. einer einbasischen Säure zu Salzen, die in Wasser leicht löslich sind. Mit Aldehyden gibt es normale Hydrazone, mit Cyansäure ein Semicarbazid, mit Phenylsenföl ein Phenylthiosemicarbazid, mit Acetessigester und Propylaceton Derivate des Pyrazolons bezw. Pyrazols. Von Kupferlösung wird es, je nach den Versuchsbedingungen, in normaler Weise zu β-Naphtol bezw. Chlornaphtol oxydiert.

Das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende 2,7-Naphtylendihydrazin konnte wegen Mangel an Material nicht eingehend untersucht werden.

Experimenteller Teil.

7-Oxy-β-Naphtylhydrazin,



45 g 2,7-Dioxynaphtalin werden in einer Reibschale mit 15 g Hydrazinsulfit innig verrieben, das Gemisch in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler mit 100 ccm 45 prozent. Hydrazinhydrat übergossen und in einer Wasserstoffatmosphäre 8 Stunden lang auf 120°—125° erhitzt. Nach 3—4 stündigem Erhitzen beginnt das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin sich als braungelbe kristalline Masse abzuscheiden. Nach Beendigung der Reaktion wird abgekühlt, das ausgeschiedene Phenolhydrazin abgesaugt, mit viel 95 prozent. Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 43 g = 82% der Theorie. Wird das Erhitzen nicht in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, so ist die Ausbeute viel geringer.

Zur Reinigung kann das rohe 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Besser verfährt man jedoch, namentlich wenn größere Mengen zu verarbeiten sind, in der Weise, daß man das rohe Hydrazin mit viel Wasser erhitzt, durch Zusatz von Essigsäure in Lösung bringt, von etwas Ungelöstem abfiltriert und die erkaltete Lösung mit Ammoniak fällt. Das so gewonnene schon reinere 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin enthält immer noch geringe Mengen 2,7-Naphtylendihydrazin; um es von diesem zu befreien, muß es mehrmals aus Alkohol umkristallisiert werden; das schwerer lösliche Dihydrazin bleibt zurück.

Das aus Alkohol umkristallisierte 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin bildet fast farblose Blättchen, die bei 176° unter Gasentwicklung und Schwärzung schmelzen; das zuerst fast farblose Produkt färbt sich beim längeren Liegen an der Luft oberflächlich rot. 1 g 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin löst sich in ca. 25 ccm siedendem 95 prozent. Alkohol; ist unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, Toluol, Xylol und Wasser. Von verdünnten Säuren wird es leicht gelöst, nicht

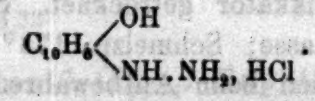
aber von Alkalien. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden bei gelindem Erwärmen mit dem Hydrazin reduziert.

0,1167 g Substanz gaben 0,2805 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.
0,1300 g „ „ 0,3103 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
0,1536 g „ „ 21,5 ccm N bei 19° und 751 mm.
0,1390 g „ „ 19,8 ccm N bei 19,5° und 749 mm.
0,1081 g „ „ 15,0 ccm N bei 19° und 767 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_2$:		Gefunden:		
C	68,96	65,55	65,10	— %
H	5,74	6,41	6,03	— „
N	16,09	15,90	16,09	16,09 „
O	9,19	—	—	— „.

Weshalb die Zahlen für Kohlenstoff so schlecht stimmten, konnte nicht ermittelt werden.

Salzsaures 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin,

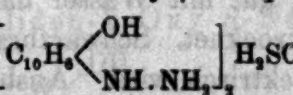


2 g fein gepulvertes 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin werden in 40 ccm Wasser suspendiert, das Gemisch schwach erwärmt und durch Zusatz von 5 ccm doppelt normaler Salzsäure das Hydrazin gelöst; die filtrierte Lösung wird nach dem Erkalten mit einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure versetzt, das ausgefallene salzsaure Salz abgesaugt, mit 20 prozent. Salzsäure nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Schwach rötlich gefärbte kristalline Masse, die sich leicht in Wasser löst. Schmelzp. bei ca. 192°.

0,1581 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 16° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON_2Cl$:		Gefunden:
N	13,33	13,81 %.

Schwefelsaures 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin,



1 g fein gepulvertes 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin wird unter Erwärmen in 5 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst; nach dem Erkalten scheidet sich das Salz ab. Es wird abgesaugt,

gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Außerordentlich feine, schwach rötlichblaue Kriställchen, die bei 232° unter Zersetzung schmelzen.

0,1426 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 17° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6N_4S$:	Gefunden:
N	12,55	12,66 %.

Salpetersaures 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin,

$$C_{10}H_6\begin{cases}OH\\ NH.NH_2,\ HNO_3\end{cases}.$$

7-Oxy-β-Naphtylhydrazin wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit kalter Salpetersäure versetzt und in eine Kältemischung gestellt. Das sich allmählich abscheidende Nitrat wird abgesaugt, mit verdünnter Salpetersäure nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schwach violett gefärbte kristalline Masse; Schmelzp. 173° unter Zersetzung. Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit.

0,1787 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 18° und 735 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N_3$:	Gefunden:
N	17,72	17,31 %.

Oxydation des Hydrazins in alkalischer Suspension durch den Luftsauerstoff.

8 g schwefelsaures 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin werden in 200 ccm Wasser gelöst und eine wäßrige Lösung von 2 g Kalihydrat hinzugefügt, wobei sich das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin in sehr fein verteilter Form ausscheidet. Dann wird vier Stunden lang ein kohlensäurefreier Luftstrom hindurchgesaugt, wobei das Hydrazin allmählich mit dunkelroter Farbe in Lösung geht. Zum Schluß wird von etwas Ungelöstem abfiltriert, das Reaktionsprodukt durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schwarzbraunes Pulver, welches beim Reiben stark elektrisch wird. Ausbeute 5,5 g.

0,2080 g Substanz gaben 0,5699 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
0,1510 g „ „ 4,4 ccm N bei 19° und 748 mm.
0,2440 g „ „ 6,6 ccm N bei 18° und 752 mm.
0,1799 g „ „ 4,8 ccm N bei 22° und 758 mm.

		Gefunden:		
C	74,72	—	—	%
H	4,27	—	—	„
N	3,99	— 3,09	— 3,02	„.

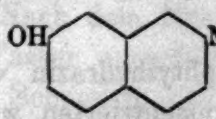
Einwirkung von salpetriger Säure auf 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin.

1,5 g schwefelsaures 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin werden in 200 ccm kochendem Wasser gelöst, filtriert und auf 0° abgekühlt. Hierzu wird eine Lösung von 0,3 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser gegeben und das Ganze einige Zeit sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit trübt sich bald und es fällt ein schwach rot gefärbter Körper aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schmelzp. 124°.

0,1249 g Substanz gaben 26,4 ccm N bei 17,5° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_4O_3$:	Gefunden:
N	24,33	24,13 %.

Benzyliden-7-Oxy-β-Naphtylhydrazin,

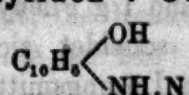


7-Oxy-β-Naphtylhydrazin wird in siedendem 95 prozent. Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt; das Hydrazon fällt sofort kristallinisch aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Weißlichgelbe Blättchen, die bei 233° schmelzen. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0,1208 g Substanz gaben 10,9 ccm N bei 15° und 764 mm.

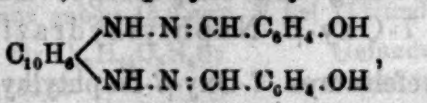
	Berechnet für $C_{17}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	10,68	10,63 %.

o-Oxybenzyliden-7-Oxy-β-Naphtylhydrazin,



Nicht umkristallisiertes 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin wird in siedendem 95 prozent. Alkohol gelöst und mit etwas mehr als

der berechneten Menge frisch destilliertem Salicylaldehyd versetzt; es scheidet sich sofort ein geringer kristalliner Niederschlag ab, der aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 284° zeigt. Eine Stickstoffbestimmung stimmte annähernd auf das o-Oxybenzyliden-2,7-Naphtylendihydrazon:

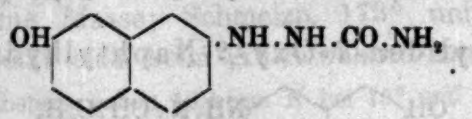


verunreinigt jedenfalls durch geringe Mengen des 3-Oxybenzyliden-7-Oxy-β-Naphtylhydrazins, von dem es nicht getrennt werden konnte. Das Filtrat wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt; beim Abkühlen scheidet sich dann das o-Oxybenzyliden-7-Oxy-β-Naphtylhydrazin vom Schmelzp. 223° ab.

0,1224 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	10,07	10,02 %.

7-Oxy-β-Naphtylsemicarbazid,

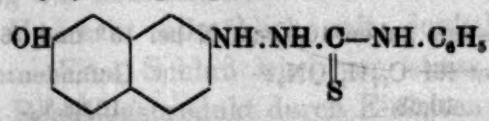


1 g salzsaures 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin wird in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,4 g Kaliumcyanat versetzt, wobei sich das Semicarbazid sofort ausscheidet. Aus Alkohol umkristallisiert, rotviolette Kriställchen, die bei 228° schmelzen.

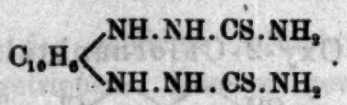
0,1417 g Substanz gaben 23,6 ccm N bei 17° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_3$:	Gefunden:
N	19,35	19,10 %.

7-Oxy-β-Naphtylthiosemicarbazid,



1 g nicht umkristallisiertes 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin wird mit 50 ccm absolutem Alkohol und 1 g Phenylsenföl 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich allmählich ein Niederschlag aus, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, und dessen Analyse ergab, daß wahrscheinlich das Phenylthiosemicarbazid des 2,7-Naphtylendihydrazins vorlag:

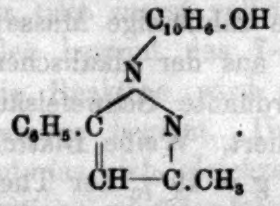


Das Filtrat wird mit ca. 300 ccm Wasser versetzt, wobei sich das 7-Oxy-β-Naphtylphenylthiosemicarbazid in fein verteilter Form ausscheidet. Aus Alkohol umkristallisiert braunweiße Kriställchen, die bei 183° schmelzen.

0,1434 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 16° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}ON_3S$:	Gefunden:
N	13,59	13,33 %

7-Oxy-β-Naphtyl-3-methyl-5-phenylpyrazol,

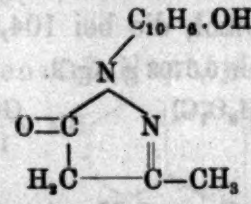


1,5 g 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin und 1,3 g Benzoylaceton werden in 7 ccm Alkohol gelöst und einige Zeit lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das gebildete Pyrazolderivat mit Wasser ausgefällt, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Schmelzp. 199°.

0,2020 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 17° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
N	9,03	8,81 %

7-Oxy-β-Naphtyl-3-methylpyrazolon,



2 g 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin werden mit 4 g frisch destilliertem Acetessigester vermischt und einige Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt; die Reaktionsmasse erstarrt bald. Fast farblose Kristalle, die bei 243° schmelzen.

0,1697 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	11,66	11,53 %

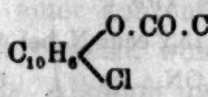
7-Oxy-2-Chlornaphtalin,

In einem mit Tropftrichter verbundenen Kolben wird eine Lösung von 100 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser bis zum beginnenden Sieden erhitzt und eine heiße Lösung von 10 g 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin in 200 ccm verdünnter Salzsäure hinzufließen lassen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Ausgeschiedene abfiltriert, getrocknet und in einem Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt eine zähflüssige Masse, welche mit Kalilauge geschüttelt wird; aus der alkalischen Lösung wird das Chlornaphtol durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und aus Ligroin umkristallisiert. Weiße Blättchen, die bei 126,5° schmelzen. Ausbeute 2 g = 19% der Theorie.

0,1176 g Substanz gaben 0,0920 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_7OCl$:	Gefunden:
Cl	19,88	19,35 %.

Acetyl-2-Chlor-7-Oxynaphtalin,



2 g 7-Oxy-2-Chlornaphtalin werden mit 4 g Acetylchlorid einige Zeitlang am Rückflußkühler erwärmt, wobei Lösung eintritt; beim Erkalten kristallisiert das Acetylderivat aus. Weiße Blättchen aus Toluol, die bei 104,5° schmelzen.

0,1102 g Substanz gaben 0,0703 g AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_9O_2Cl$:	Gefunden:
Cl	16,10	15,79 %.

Oxydation des 7-Oxy-β-Naphtylhydrazins zu β-Naphtol.

In einem mit Tropftrichter und absteigendem Kühler versehenen Kolben werden 8 g Kupfersulfat und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und allmählich eine Lösung von 4 g 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin in einer Mischung von 10 g Eisessig und 100 ccm Wasser hinzufließen lassen. Nach Beendigung

der Reaktion wird das gebildete β-Naphtol durch Einleiten von Wasser übergetrieben. Das so gewonnene β-Naphtol zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

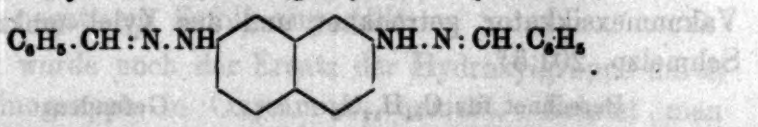
7-Oxy-β-Naphtylamin,

8 g 2,7-Dioxynaphtalin werden mit 6 g Ammonsulfit innig verrieben und zusammen mit 10 ccm Wasser und 12 ccm 35 prozent. Ammoniak einige Zeitlang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es tritt zuerst vollständige Lösung ein und nach ca. $^3/_4$ Stunden beginnt das 7-Oxy-β-Naphtylamin sich auszuscheiden. Die Reaktion wird unterbrochen, wenn die Masse heftig zu stoßen beginnt. Um das unveränderte 2,7-Dioxynaphtalin und das sich gleichzeitig bildende 2,7-Naphtylendiamin zu beseitigen, wird das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst und die Lösung in mit verdünnter Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das nicht in Lösung gegangene 2,7-Dioxynaphtalin wird ausgeäthert und die wäßrige Lösung mit Kali übersättigt, wodurch das 2,7-Naphtylendiamin ausfällt. Von diesem wird abfiltriert und aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure das 7-Oxy-β-Naphtylamin ausgefällt. Ausbeute 2 g = 25 % der Theorie. Schmelzp. 201°.

0,1215 g Substanz gaben 9,1 ccm N bei 16° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_9ON$:	Gefunden:
N	8,80	8,65 %.

Benzyliden-2,7-Naphtylendihydrazin,

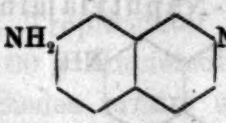


Das beim Reinigen des 7-Oxy-β-Naphtylhydrazins zurückgebliebene 2,7-Naphtylendihydrazin wird mit 95 prozent. Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und mit frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt; das Hydrazin scheidet sich rasch als gelblichgrüne Masse ab. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schmelzpunkt 186,5°.

0,1230 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_4$:	Gefunden:
N	15,38	15,26 %.

7-Amido-β-Naphtylhydrazin,

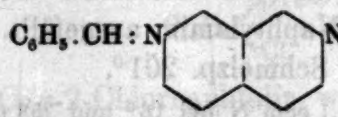


6 g fein gepulvertes 2,7-Naphtylendiamin werden mit 3 g Hydrazinsulfit innig verrieben und unter Zusatz von 18 ccm 45prozent. Hydrazinhydrat 7 Stunden lang in einer Wasserstoffatmosphäre auf 140°—145° erhitzt. Das Diamin geht bald in Lösung und nach 3 Stunden beginnen sich Krusten des Aminohydrazins abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse in einer Reibschale mit Wasser gut zerrieben, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 4 g = 61 % der Theorie. Schmelzp. 184.°.

0,1136 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	24,27	23,97 %.

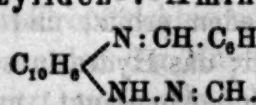
Dibenzyliden-7-Amino-β-Naphtylhydrazin,



2 g 7-Amino-β-Naphtylhydrazin werden in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 2,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Das Hydrazon scheidet sich sofort als gelbe Kristallmasse aus. Abgesaugt mit Alkohol nachgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Schmelzp. 201,5°.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3$:	Gefunden:
N	12,03	12,12 %.

Di-o-Oxybenzyliden-7-Amino-β-Naphtylhydrazin,



1,5 g 7-Amino-β-Naphtylhydrazin werden mit 40 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und 2,3 g Salicylaldehyd hinzu-

gefügt. Das Hydrazon scheidet sich sofort aus. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Beginnt bei 169° sich zu zersetzen.

0,1160 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 18° und 762 mm.
0,0881 g Substanz gaben 7,5 ccm N bei 16° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2N_8$:	Gefunden:	
N	11,00	10,19	9,91 %.

---

84. Versuche über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe;

von

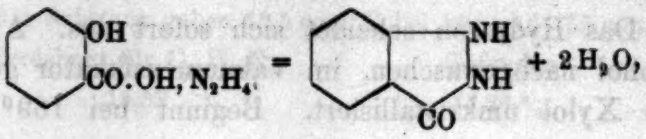
Hartwig Franzen und **Th. Eichler.**

Wie der eine von uns früher[1]) und in der vorigen Abhandlung zusammen mit W. Deibel gezeigt hat, lassen sich in hydroxylierten Naphtalinen eine oder mehrere Hydroxylgruppen glatt durch die Hydrazinogruppe ersetzen. Wir haben nun versucht, diese Reaktion auf die Benzolreihe zu übertragen, um die bisher unbekannten Phenylendihydrazine kennen zu lernen, allerdings nur mit recht bescheidenem Erfolg. Es gelang nur, ausgehend von Resorcin, einige Kondensationsprodukte des 1,3-Phenylendihydrazins zu erhalten, während das freie Hydrazin nicht dargestellt werden konnte. Die Versuche mit Brenzcatechin, Hydrochinon und Toluylendiamin wurden mit negativem Erfolg angestellt.

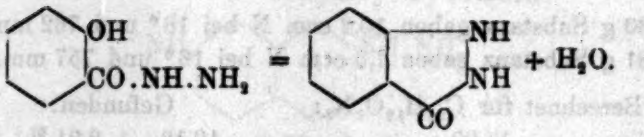
Weiter wurde noch der Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe in Oxysäuren versucht. Erhitzt man z. B. das Diammoniumsalz der Salicylsäure oder auch das Salicylsäurehydrazid längere Zeit auf höhere Temperatur, so bildet sich das bereits von E. Fischer[2]) beschriebene 3-Keto-1,3-Dihydroindazol:

---

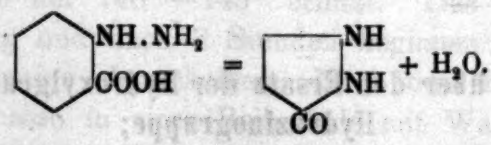
[1]) Ber. 38, 266 (1905) und dies. Journ. [2] 76, 205 (1907).
[2]) Ann. Chem. 212, 333.



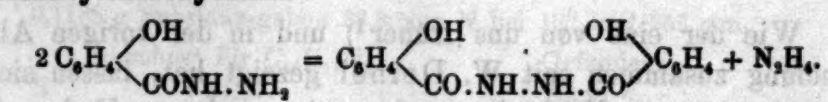
oder



E. Fischer erhielt den Körper aus der o-Hydrazinobenzoesäure durch Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 220° bis 250°:



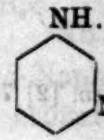
Neben dem 3-Keto-1,3-Dihydroindazol entsteht aus dem Salicylsäurehydrazid unter Abspaltung von Hydrazin auch noch Disalicylsäurehydrazid:



Weiter wurde versucht, durch Erhitzen der Diammoniumsalze der Kresotinsäuren die Homologen des 3-Keto-1,3-Dihydroindazols zu erhalten. Es entstanden hierbei aber Produkte, deren Stickstoffgehalt zwischen dem des Kresotinsäurehydrazids und dem entsprechenden Dihydroindazolderivat lagen. Die Gemische ließen sich durch Kristallisation nicht trennen. Versuche mit β-Oxynaphtolsäurehydrazid schlugen ebenfalls fehl, da dieser Körper sich schon unterhalb seines Schmelzpunktes zu zersetzen beginnt.

Experimenteller Teil.

Dibenzyliden-1,3-Phenylendihydrazin,

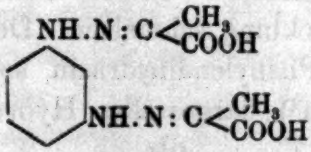


10 g Resorcin, 10 g Hydrazinsulfit und 40 g 50 prozent. Hydrazinhydrat werden im Wasserstoffstrome 6 Stunden lang auf 110°—120° erhitzt. Die rotgefärbte Reaktionsmasse wird in Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert und mit 2 Tropfen Benzaldehyd geschüttelt, wodurch die Verunreinigungen als schmutzig brauner Niederschlag ausfallen. Sodann wird das Filtrat mit 10 ccm Benzaldehyd ausgeschüttelt, wobei ein gelbbrauner flockiger Niederschlag ausfällt; bei weiterem Ausschütteln mit je 5 ccm Benzaldehyd wird der Niederschlag immer heller; der dritte Niederschlag erwies sich als reines Benzaldazin. Die beiden ersten Niederschläge werden mit Äther behandelt, um beigemengtes Benzaldazin zu entfernen und dann aus Xylol umkristallisiert. Man erhält das Dibenzyliden-m-Phenylendihydrazin so als grauweißen Körper vom Schmelzp. 247°—248°.

0,1212 g Substanz gaben 0,3407 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.
0,1497 g Substanz gaben 22,0 ccm bei 18° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4$:	Gefunden:
C	76,44	76,67 %
H	5,73	6,06 „
N	17,83	17,58 „
	100,00	100,31 %.

Dibrenztraubensäure-m-Phenylendihydrazin,



10 g Resorcin, 10 g Hydrazinsulfit und 40 g 50 prozent. Hydrazinhydrat werden wie bei der Darstellung des Benzyliden-m-Phenylendihydrazins erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; dann wird die Flüssigkeit mit einer 10 prozent. wäßrigen Lösung von Brenztraubensäure tüchtig durchgeschüttelt, wobei sofort ein gelbbrauner flockiger Niederschlag ausfällt. Da der Niederschlag in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich ist, wird er zur Reinigung in warmem Ammoniak gelöst, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Das so erhaltene Dibrenztraubensäure-m-Phenylendihydrazin ist ein gelber Körper vom Schmelzp. 191°. Die Ausbeute beträgt ungefähr

20% der Theorie, berechnet auf die Menge des angewandten Resorcins.

0,1051 g Substanz gaben 0,1999 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.
0,1106 g Substanz gaben 19,22 ccm N bei 17° und 755 mm.

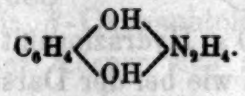
	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$:	Gefunden:
C	51,83	51,87 %
H	5,04	5,38 „
N	20,40	19,95 „.

Brenzcatechin und Hydrazin.

10 g Brenzcatechin, 10 g Hydrazinsulfit und 40 g 50prozent. Hydrazinhydrat werden, wie weiter oben angegeben, erhitzt. Das schwach rot gefärbte Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Flüssigkeit zuerst dunkler färbt, zum Schlusse aber farblos wird. Auf Zusatz von Brenztraubensäure schied sich kein Kondensationsprodukt ab.

Hydrochinon und Hydrazin.

10 g Hydrochinon, 10 g Hydrazinsulfit und 40 g 50prozent. Hydrazinhydrat werden, wie oben angegeben, erhitzt; beim Erkalten kristallisiert aus der Flüssigkeit eine weiße Kristallmasse aus. Abfiltriert, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Wasser umkristallisiert. Schöne weiße Blättchen, die bei 156° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist jedoch nicht das erwartete Phenylendihydrazin, sondern das schon von Curtius und Thun[1]) dargestellte Hydrochinondiammonium:



0,1095 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 13° und 748 mm.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N	19,77	19,56 %.

1,3,4-Toluylendiamin und Hydrazin.

10 g 1,3,4-Tolylendiamin, 10 g Hydrazinsulfit und 40 g 50prozent. Hydrazinhydrat werden, wie weiter oben angegeben, erhitzt. Das Reaktionsprodukt erstarrt in der Kälte zu einer gelblichweißen Masse; sie wird mit Wasser in einer Reibschale

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 191 (1891).

zerrieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Brenztraubensäure versetzt; Abscheidung eines Kondensationsproduktes trat nicht ein. Das in kaltem Wasser Unlösliche erwies sich nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser als unverändertes Toluylendiamin.

Salicylsaures Hydrazin,

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH,\ N_2H_4\end{cases}.$$

Zu einer Lösung von 10 g Salicylsäure in heißem Alkohol wird eine gleichfalls heiße alkoholische Lösung von 5 g Hydrazinhydrat hinzugefügt. Sollten sich beim Erkalten nicht sofort Kristalle abscheiden, so wird etwas eingedampft. Farblose Kristalle vom Schmelzp. 106°.

0,1188 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 18° und 768 mm.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
N	16,47	16,59 %.

3-Keto-1,3-Dihydroindazol aus salicylsaurem Hydrazin.

Um beim Erhitzen von salicylsaurem Hydrazin die Temperatur der Schmelze längere Zeit konstant erhalten zu können, benutzten wir folgenden kleinen Apparat.

In dem ungefähr 19 cm langen und $3^1/_2$ cm weiten Reagensrohr *a* wird eine Flüssigkeit von bekanntem Siedepunkt zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe umspülen ein anderes kleineres Reagensrohr *b*, welches die zu erhitzende Substanz enthält und welches durch den Korkstopfen *c*, der einen seitlichen Schlitz trägt, festgehalten in das weite Reagensrohr *a* hineinragt.

Salicylsaures Hydrazin wird mit Nitrobenzol als Siedeflüssigkeit 2 Stunden lang in obigem Apparat erhitzt. Die entstandene braune Schmelze kristallisisiert nur sehr

langsam, erst nach 1—2 Tagen ist die Kristallisation beendet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das 3-Keto-1,3-Dihydroindazol als kleine bräunliche Kristalle von dem von Fischer angegebenen Schmelzpunkt von 242°.

0,0997 g Substanz gaben 18,2 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet für $C_7H_6ON_2$:	Gefunden:
N	20,90	20,71 %.

3-Keto-1,3-Dihydroindazol aus Salicylhydrazid.

10 g Salicylsäurehydrazid werden zuerst mit Anilin als Siedeflüssigkeit 2 Stunden lang, dann mit Nitrobenzol als Siedeflüssigkeit 3 Stunden lang erhitzt. Die Schmelze wird fein zerrieben, und mit Wasser ausgekocht, um das unveränderte Salicylsäurehydrazid zu entfernen. Wiedergewonnen 2 g. Der Rückstand wird mit nicht allzuviel Alkohol ausgekocht; aus dem Filtrat scheiden sich die bräunlichen Kristalle des 3-Keto-1,3-Dihydroindazols ab (3,1 g). Das schwer in Alkohol Lösliche wird nochmals mit viel Alkohol gekocht; beim Erkalten des Filtrates scheiden sich weiße glänzende Blättchen des Disalicylsäurehydrazids vom Schmelzpunkt 301° ab (3,4 g).

0,0986 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:
N	10,29	10,39 %.

o-Kresotinsaures Hydrazin,

$$(1)\ CH_3.C_6H_3\begin{cases}OH\ (2)\\ COOH, N_2H_4\ (3)\end{cases}.$$

10 g o-Kresotinsäure und 5 g Hydrazinhydrat werden in heißer alkoholischer Lösung zusammengemischt und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu farblosen Kristallen vom Schmelzp. 133°—134°.

0,1156 g Substanz gaben 15,4 ccm N bei 14° und 748 mm.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N	15,22	15,34 %.

m-Kresotinsaures Hydrazin,

$$(1)\ CH_3.C_6H_3\begin{cases}OH\ (3)\\ COOH, N_2H_4\ (4)\end{cases}.$$

10 g m-Kresotinsäure und 5 g Hydrazinhydrat werden in heißer alkoholischer Lösung zusammengebracht und die Mischung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu schwach gelblich gefärbten Kristallen von m-kresotinsaurem Hydrazin vom Schmelzp. 137°—138°.

0,1045 g Substanz gaben 14,0 ccm N bei 19° und 764 mm.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N	15,22	15,41 %.

p-Kresotinsaures Hydrazin,

(1) $CH_3.C_6H_3\begin{cases}OH\ (4)\\ COOH,\ N_2H_4\ (3)\end{cases}$.

Wird ebenso dargestellt wie die Hydrazinsalze der beiden anderen Kresotinsäuren. Schwach gelbliche Kristalle vom Schmelzp. 130°.

0,1104 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 13° und 745 mm.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N	15,22	15,44 %.

Verhalten der Hydrazinsalze der Kresotinsäuren beim Erhitzen.

o-Kresotinsaures Hydrazin wird $1^1/_2$ Stunden lang mit Cumol als Siedeflüssigkeit erhitzt. Die aus Alkohol umkristallisierte Schmelze gibt weiße Kriställchen vom Schmelzp. 181°.

0,0992 g Substanz gaben 15,3 ccm N bei 21° und 764 mm.

Ber. für $CH_3.C_6H_3\begin{cases}CO\\ NH\end{cases}NH = C_8H_8ON_2$: Gefunden:

N	18,92	17,57 %.

Ber. für $CH_3.C_6H_3\begin{cases}CO.NH.NH_2\\ OH\end{cases} = C_8H_{10}O_2N_2$:

N	16,90 %.

m-Kresotinsaures Hydrazin wird eine Stunde lang mit Nitrobenzol als Siedeflüssigkeit erhitzt; die aus Alkohol umkristallisierte Schmelze gibt farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 162,5°.

0,0931 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 18° und 744 mm.

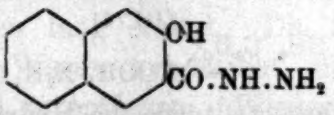
Berechnet für $C_8H_8ON_2$:	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
18,92	16,90	17,78 %.

p-Kresotinsaures Hydrazin wird 4 Stunden lang mit Anilin und 3 Stunden lang mit Nitrobenzol als Siedeflüssigkeit erhitzt. Die aus Alkohol umkristallisierte Schmelze gibt feine farblose Nadeln, die bei 261° anfangen braun zu werden und bei 271° bis 272° unter Zersetzung schmelzen.

0,1463 g Substanz gaben 22,8 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für $C_8H_8ON_2$:	Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N	18,92	16,90	17,50 %.

β-Oxynaphtoesäurehydrazid,

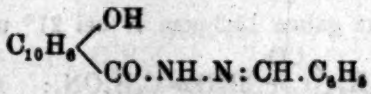


20 g β-Oxynaphtoesäureäthylester und 10 g Hydrazinhydrat werden 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die sich ausscheidenden Kristalle werden nach dem Erkalten abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Gelblichweise glänzende Kristallblättchen, die bei 180° anfangen braun zu werden und bei 203°—204° unter Zersetzung schmelzen.

0,1226 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 20° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N	13,86	13,76 %.

Benzyliden-β-Oxynaphtoesäurehydrazid,



2 g β-Oxynaphtoesäurehydrazid und 1,1 g Benzaldehyd werden in alkoholischer Lösung längere Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisieren gelbliche Kristalle vom Schmelzp. 224,5°.

0,1380 g Substanz gaben 12,1 ccm N bei 21° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	9,68	9,9 %.

Die formalen Arten der Strukturisomerie;

von

Conrad Laar.

In Bemerkungen über tautomere Atomgruppen, welche ich schon vor längerer Zeit veröffentlichte[1]), habe ich die Absicht ausgesprochen, ein System der Strukturisomerie-Formen, über das ich in den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde[2]) eine vorläufige Mitteilung gemacht hatte[3]), in seiner inzwischen weiter ausgebildeten Gestaltung allgemeiner bekannt zu geben. Leider komme ich, da meine Tätigkeit fortgesetzt anderweitig in Anspruch genommen war, erst jetzt dazu, dies auszuführen.

Die Arten der Strukturisomerie sind durch gleiche Unterschiede in den Bindungsverhältnissen charakterisiert. Zunächst handelt es sich dabei nur um formale Beziehungen. Ob und wie weit sich die Isomerie tatsächlich durch Umlagerungserscheinungen in deren verschiedenen Abstufungen äußert, hängt, wie durch zahlreiche Erfahrungen bekannt und eigentlich selbstverständlich ist, nicht nur von dem Formverhältnis ab, sondern ebenso sehr von der chemischen Natur der die Bindungsverschiedenheiten zeigenden Atomgruppen, dann aber auch von der sonstigen Zusammenfügung des Moleküls überhaupt. Der letztere Punkt bedingt die außerordentliche Verwicklung der Erscheinungen, welche es zur Auffindung allgemein gültiger Gesetzmäßigkeiten bisher noch nicht hat kommen lassen.

Um diesem für die theoretische Chemie so wichtigen Ziele sich immerhin nähern zu können, ist aber jedenfalls die Gewinnung eines Überblicks über die formalen Arten der

---

[1]) Ber. 34, 3516 (1901).

[2]) Jahrgang 1893, 39.

[3]) Referate im Chem. Centralbl. 65, I, 406 (1894) und im Jahrb. d. Chem. 3, 121 (f. 1893).

Strukturisomerie unerläßlich. Einen solchen zu ermöglichen, ist der Zweck des hier zu entwickelnden Systems.

Das Studium der Grundlagen desselben ist außerdem schon deshalb von Bedeutung, weil man bei Umlagerungsfällen sich nicht damit zufrieden geben darf, die isomeren Formeln neben einander zu stellen, sondern sich davon Rechenschaft ablegen muß, in welcher Weise die an dem Vorgang beteiligten Atome ihre gegenseitigen Bindungen austauschen.

In den erwähnten Bemerkungen wurde bereits darauf hingewiesen, daß einem System der Formen der Strukturisomerie die Zahl der veränderten Bindungen, sowie Gleichbleiben oder Wechsel der Valenz in erster Linie zugrunde zu legen sind. Auch wurde dort bereits gezeigt, wie aus der in den tautomeren Körpern so häufig vorkommenden „Triaden"-Gruppierung sich andere Isomerie- bezw. Tautomerie-Arten, wie der Chinoid- und der Benzol-Typus, ableiten lassen; ferner wurde versucht, den Typus der „Dyaden" mit wechselnder Valenz mit dem Triaden-Typus in Zusammenhang zu bringen. Dies führte zu dem Satze, daß die den Atomumlagerungen ohne Valenzwechsel naturgemäß zukommende mindestens zweifache Bindungsänderung ebenso auch den Umlagerungen mit Valenzwechsel zuzuschreiben ist.

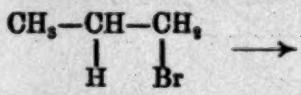
Wir haben demnach als erste Hauptgruppe zu betrachten

I. die Isomerieformen mit zweifacher Bindungsänderung oder didesmischen Isomerien

und von diesen zunächst

A. die Isomerieformen ohne Valenzwechsel.

1. Die Grundform dieser und auch der meisten anderen Isomeriearten bildet die gewöhnliche Stellungsmetamerie im weiteren Sinne des Wortes (Ortsmetamerie im engeren Sinne, Kernmetamerie, Radikalmetamerie, Funktionsmetamerie), wie sie etwa durch das einfache Beispiel:



Propylbromid Isopropylbromid

und die Beckmannsche Umlagerung:

Benzophenonoxim tautomeres Benzanilid

dargestellt wird.[1]) Es sind hier, wie bekannt, zwei einwertige Atome oder einwertige Atomgruppen, die Wanderatome oder Wandergruppen, zusammengefaßt Wanderteilchen, an zwei andere Atome des Moleküls, welche ihnen gegenüber als Fixatome zu bezeichnen sind, in den beiden isomeren Lagen in entgegengesetztem Sinne gebunden. Die sich ändernden Bindungen sind in den obigen, wie in den sämtlichen folgenden Formeln durch breitere Striche hervorgehoben.

Das zweite Beispiel ist gewählt, weil es zu einer klarstellenden Bemerkung Anlaß gibt. Die dabei zuerst gebildete Atomgruppierung nämlich wird oder kann sich weiter zu Molekülen des eigentlichen Benzanilids tautomerisieren. Letzteres selbst steht deshalb zum Benzophenonoxim im Verhältnis einer zweistufigen Isomerisation. Die formale Systematik hat es aber selbstverständlich, wenigstens zunächst, nur mit den einstufigen Isomerieformen zu tun.

Anderseits würde der etwaige Einwand, daß auch die Isomerisation des Propylbromids in zwei Phasen verlaufe — unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Wiederanlagerung der Komponenten in umgekehrter Orientierung — nur den feineren Mechanismus der Reaktion berühren, nicht aber der Art unserer Betrachtung widersprechen; denn vorübergehende dissoziationsartige Vorgänge müssen bei vielen Bindungsänderungen angenommen werden.

Von der Stellungsmetamerie als Prototyp leiten sich nun die folgenden Isomeriearten in einfacherer oder verwickelterer Weise ab, indem zunächst das eine Wanderteilchen mehrwertig wird:

---

[1]) Literarische Nachweise über die angeführten Verbindungen und Umlagerungen sind hauptsächlich nur aus den letzten Jahren hinzugefügt. Wo nichts bemerkt ist, finden sich die bezüglichen Angaben in der Organischen Chemie von Anschütz und Schroeter.

1) Abgeleitete Isomeriearten mit einem mehrwertigen Wanderteilchen.

Bei der ersten Gruppe derselben ist für dieses Wanderteilchen Zweiwertigkeit wesentlich, die Betätigung weiterer Valenzen unwesentlich, und es befindet sich nur in einer Lage zwischen beiden Fixatomen oder in einer die letzteren verbindenden Atomkette. Wir trennen diese Isomerien ab als

a) bilaterale Formen.

2. Isomerieart, nach dem Paradigma:

Bildung von Propylen aus Trimethylen.

Das mehrwertige Wanderteilchen ist hier in der ersten Lage mit dem einen Fixatom in doppelter Bindung; in der zweiten Lage wird es mit einer Valenz auch an das andere Fixatom treten; sind dann die beiden Fixatome ihrerseits direkt mit einander verkettet, so wird ein Dreiring sich zu- oder, bei Betrachtung des Vorgangs in der umgekehrten Richtung, aufklappen. Dieses Verhältnis habe ich daher, beide Isomerisationsrichtungen zusammenfassend, als Triptychon bezeichnet.

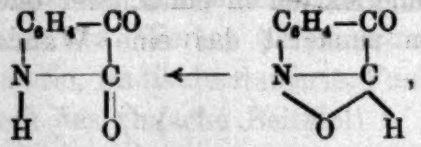
Weitere Beispiele dafür sind

mit 2 C in der charakteristischen Gruppe:

die Bildung von Aldehyden und Ketonen aus substituierten Äthylenoxyden:

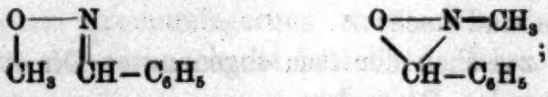
mit 1 C im Ringe:

die Bildung von Isatin aus (nicht isoliertem) Isatogen:



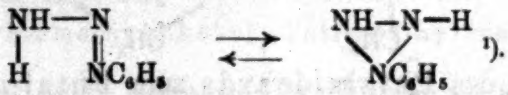
mit denselben Atomgruppierungen, die auch die beiden Anthranilformeln aufweisen;

die Isomerie der O- und N-Alkyläther der Benzaldoxime:



ohne C unter den an der Bindungsänderung direkt beteiligten Atomen:

die Umwandlungen zwischen Diazobenzolamid (Phenyltriazen) und Phenylcyclotriazan:



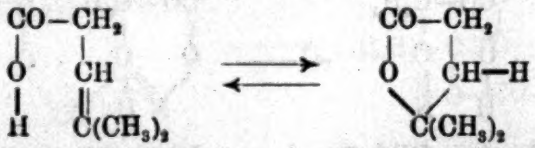
[1]).

In diesen Formelbildern — und ebenso in den folgenden der bilateralen Gruppe — ist das Fixatom-Paar immer in eine Horizontallinie, das mehrwertige Wanderteilchen aber unterhalb derselben gestellt.

Letzteres führt gewissermaßen nur eine halbe Wanderung aus; was die Fixatome anbetrifft, so braucht wohl nicht besonders bemerkt zu werden, daß mit dieser Bezeichnung nicht etwa gesagt werden soll, sie blieben bei der Umlagerung unbeweglich; der Ausdruck soll vielmehr hier, wie im Folgenden, nur andeuten, daß diese Atome in den abgeleiteten Isomerien den Fixatomen der einfachen Positionsmetamerie entsprechen, wo sich die Gegenüberstellung von zwei solchen und zwei Wanderteilchen ganz natürlich ergibt.

3. Isomerieart, typisch repräsentiert durch die Umwandlungen zwischen

$\beta\gamma$-ungesättigten Säuren und γ-Lactonen:



Brenzterebinsäure — Isocaprolacton.

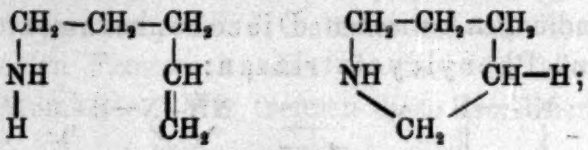
Die Beziehung des mehrwertigen Wanderteilchens zu den Fixatomen ist dieselbe wie beim Triptychon, die beiden Fixatome sind aber ihrerseits nicht mehr direkt mit einander verkettet; es wird sonach ein mehr als drei Glieder enthaltender Ring sich zu- oder, bei rückwärtigem Reaktionsverlauf, aufklappen. Das Isomerieverhältnis wird deshalb entsprechend kurz als Polyptychon bezeichnet.

---

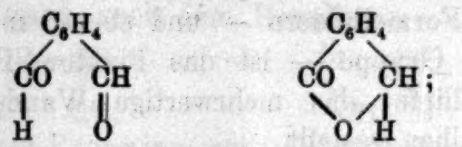
[1]) O. Dimroth, Ber. 40, 2386 (1907).

Beispiele sind noch:
die Isomerie zwischen der dem sogenannten Dimethylpiperidin zugrunde liegenden Base, dem

Amino-$\delta\varepsilon$-penten, und Piperidin:

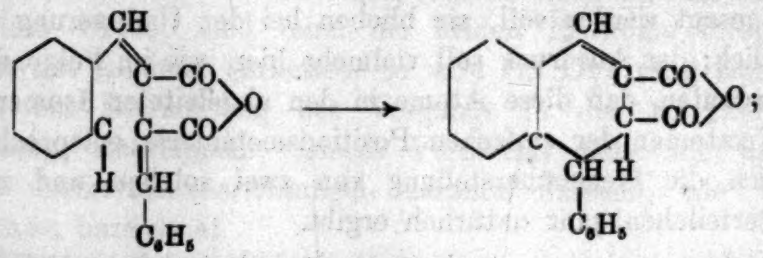


die Beziehung des Phtalaldehyds zum Phtalid:



die photochemische Umlagerung von

Diphenylfulgid in Phenyldihydronaphtalin-dicarbonsäureanhydrid[1]):



die Bildung von o-Cyanbenzoesäure aus o-Phtalaldoximsäureanhydrid:

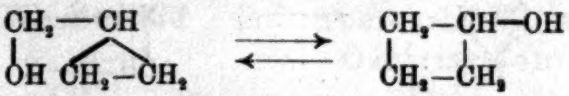
Bezüglich der Bildung der γ-Lactone aus den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren sei noch bemerkt, daß dieselbe bekanntlich unter Umständen, wenn die Reaktion durch Behandeln mit Säuren bewirkt wird, unter Anlagerung und Wiederabspaltung beispielsweise von Bromwasserstoff erfolgt; da hier das angelagerte und das abgespaltene Wasserstoffatom nicht identisch sind, so findet, streng genommen, nicht eine eigentliche

---

[1]) H. Stobbe, Ber. d. Chem.-Ztg. über die 79. Vers. Dtsch. Naturf. u. Ärzte in Dresden 1907, S. 78.

intramolekulare Atomumlagerung statt. Dies im Sinne behaltend, wird man dennoch die betreffende Isomerisation hier mit einreihen.

4. Isomerieart, nach dem Schema:



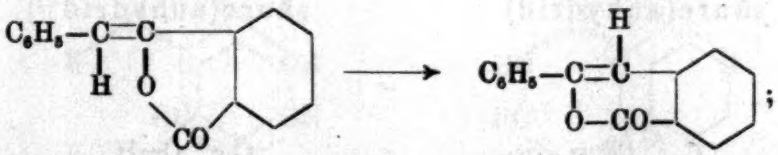
Trimethylenmethylalkohol Tetramethylenalkohol.[1])

Das zwei- (oder mehr-)wertige Wanderteilchen ist hier in der ersten Lage, anstatt doppelt, ringförmig an das eine Fixatom gebunden; indem es dann, in die zweite Lage übergehend, die entsprechende Bindung an das andere Fixatom verlegt, wird, wenn die beiden Fixatome, wie beim Triptychon, direkt mit einander verkettet sind, eine eingliedrige Ringerweiterung, oder, bei Betrachtung des Vorgangs in umgekehrter Richtung, Ringverengerung eintreten. Für diese Isomeriebeziehung wird daher der beide Vorgänge zusammenfassende Ausdruck eingliedrige Ringumlängung zweckdienlich sein.

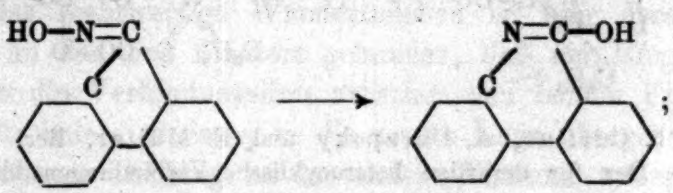
Als Beispiele dafür seien noch angeführt:

die (indirekte) Umlagerung von

Benzalphtalid (γ-Lacton) in Phenylisocumarin (δ-Lacton):



die Umlagerung von Fluorenonoxim in Phenanthridon:



[1]) N. J. Demjanow, Ber. 40, 4393, 4962 (1907); N. Zelinsky u. J. Gutt, daselbst, S. 4747. Homologe Reaktionen: O. Wallach, Ann. Chem. 353, 325 (1907).

die Bildung von

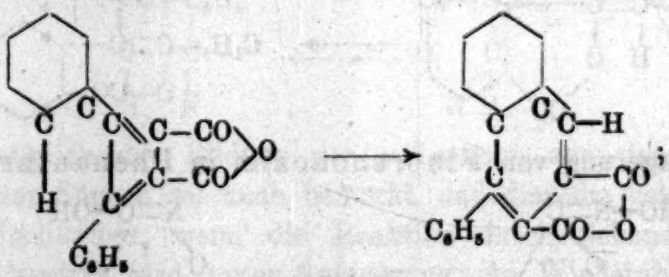
Dismethinohydrazinoazol (sogen. „N-Amidotriazol“) aus Dismethinohydrazinoazin (sogen. „Dihydrotetrazin“)[1]

5. Isomerieart, mit dem Paradigma

Umlagerung von Trimethylendicarbonsäure in Butyrolactoncarbonsäure (erinnernd an die Polyptychon-Umwandlung der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren zu γ-Lactonen). Das Verhältnis des mehrwertigen Wanderteilchens zu den Fixatomen ist dasselbe wie bei der eingliedrigen Ringumlängung, die beiden Fixatome sind aber nicht mehr direkt mit einander verkettet; es wird also eine mehrgliedrige Ringerweiterung, oder, bei rückwärtigem Verlauf, Ringverengerung eintreten, was, wieder zusammenfassend, als mehrgliedrige Ringumlängung zu bezeichnen ist.

Nach einer derartigen Reaktion entsteht wohl bei der Polymerisation von Phenylpropiolsäure statt

Diphenyltetrendicarbonsäure(anhydrid) Phenylnaphtalindicarbonsäure(anhydrid)[2]



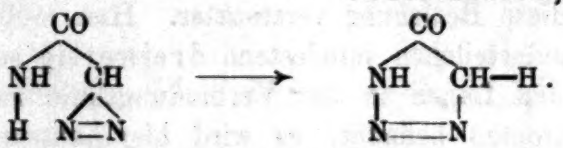
[1]) Th. Curtius, A. Darapsky und E. Müller, Ber. 40, 822 (1907). — Der für derartige heterocyklische Verbindungen üblich gewordenen Nomenklatur, bei welcher die Natur der Kohlenstoffkerne gar nicht, die Verkettung der Stickstoffatome, meiner Ansicht nach, teilweise irreleitend bezeichnet wird, vermag ich mich nicht durchweg anzuschließen.

[2]) H. Stobbe, Ber. 40, 3373 (1907); A. Michael u. Bucher, daselbst 41, 70 (1908).

das eine phenylierte Methin stellt hier das mehrwertige Wanderteilchen vor, während das andere Phenylmethin die beiden Fixatome enthält;

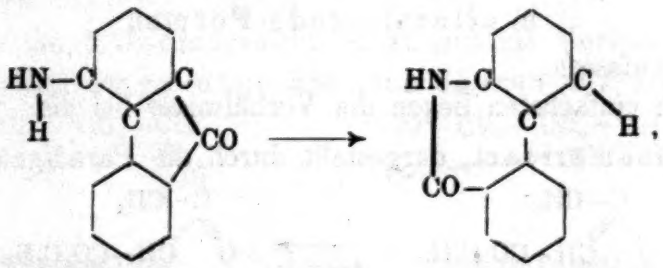
ein ferneres Beispiel ist die Umlagerung von

Diazoacetamid in Acetotriazol (sogen. Osotriazolon)[1]:

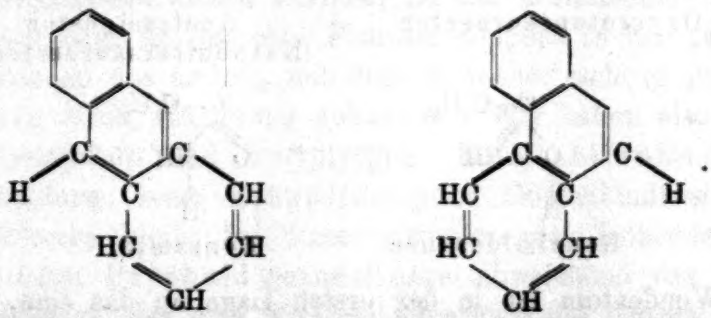


Die 6. Isomerieart wird dargestellt durch die Umwandlung von

Aminofluorenon in Phenanthridon:



sowie das Verhältnis von Anthracen zu Phenanthren:



Das mehrwertige Wanderteilchen ist hier derart ringförmig an das eine Fixatom gebunden, daß der Ring gleichzeitig in die Verbindungslinie zwischen den beiden Fixatomen eingreift; indem es dann, in die zweite Lage übergehend, die entsprechende Bindung an das andere Fixatom verlegt, wird, je nachdem der Punkt, wo der Ring eingreift, in der Mitte der Verbindungslinie oder näher nach einer Seite hin liegt,

[1]) Th. Curtius u. J. Thompson, Ber. 39, 4141 (1906).

entweder eine einfache Ringdrehung oder Ringdrehung mit gleichzeitiger Ringumlängung stattfinden.

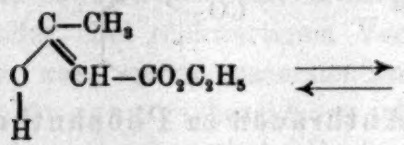
Bei der Gruppe der bilateralen Isomerieformen ist die Ableitung von der gewöhnlichen Stellungsmetamerie verhältnismäßig durchsichtig, und besonders die Ringdrehung nähert sich der letzteren wieder deutlich. Bei der folgenden Parallelgruppe ist diese Beziehung versteckter. Hier muß das mehrwertige Wanderteilchen mindestens dreiwertig sein, weil es sich in beiden Lagen in der Verbindungslinie zwischen den beiden Fixatomen befindet; es wird hier, entsprechend der schon in den früheren Bemerkungen eingeführten Bezeichnung, zu einem „Wendeatom". Die hierher gehörigen Isomerien kann man als

b) alternierende Formen

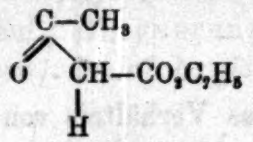
zusammenfassen.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der

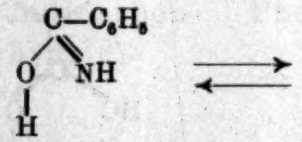
7. Isomerieart, dargestellt durch die Paradigmen



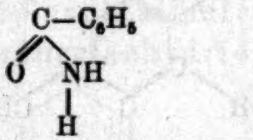
Oxycrotonsäureester



Acetessigester
(Ketobuttersäureester),



Benzimidosäure



Benzamid:

das Wendeatom ist in der ersten Lage an das eine, in der zweiten Lage an das andere Fixatom doppelt gebunden. Wir haben mithin Doppelbindungsverschiebung vor uns, mit gleichzeitiger Bewegung von Wasserstoff oder einem sonstigen einwertigen Wanderteilchen vom ersten zum dritten Glied einer „Triade". Nach diesem Schema erfolgt bekanntlich, und wie ja auch die gewählten Beispiele zeigen, die Mehrzahl der tautomeren Atomwanderungen.

In den vorstehenden Formeln — und ebenso in den folgenden der alternierenden Gruppe — ist das Fixatom-Paar

wieder in eine gemeinschaftliche Horizontallinie, das Wendeatom dagegen oberhalb derselben dargestellt.

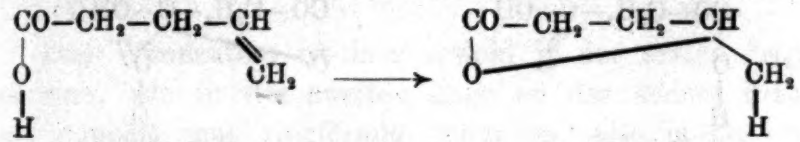
Dieser Typus ist unter den alternierenden das Analogon des bilateralen Triptychons.

Ihm ordnen sich natürlich auch die tautomeren Formeln für Cyansäure, Thiocyansäure und Cyanamid, wie die Isomerisation:

Isopropylacetylen (Dimethylallylen) — Isopropylidenäthylen (Dimethylallen)

unter, mit einerseits einer dreifachen, anderseits zwei doppelten Bindungen.

Für die 8. Isomerieart bietet sich als Vorbild dar die Umwandlung der $\gamma\,\delta$-ungesättigten Säuren in γ-Lactone:

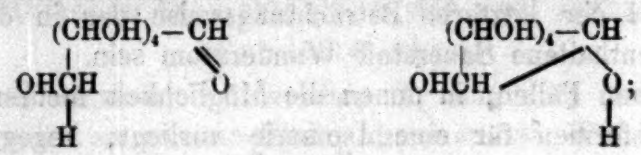


$\gamma\,\delta$-Pentensäure — γ-Valerolacton.

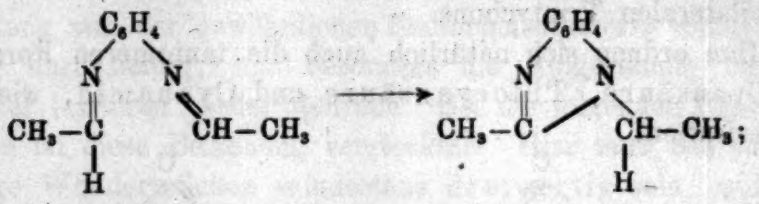
Entsprechend diesen Formeln ist das Wendeatom nur in der ersten Lage an das eine Fixatom doppelt, in der zweiten Lage aber an das andere, mit dem es vorher nicht in direkter Berührung stand, ringförmig gebunden. Wir haben also, wie beim Triptychon und Polyptychon, Ringschließung aus Doppelbindung, bezw. Ringöffnung zu Doppelbindung, vor uns. Indessen bleibt bei dieser alternierenden Isomerieform, die ich daher Ptychoid genannt habe, abweichend von jenen Ptychonformen, das eine Fixatom außerhalb des Ringes. Der Vergleich der vorstehend formulierten Reaktion mit der Isomerisation zwischen $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren und γ-Lactonen ist in dieser Hinsicht besonders lehrreich.

Zum Ptychoid gehören:

die Isomerie zwischen der Aldosen- und der Inosit-Gruppe:



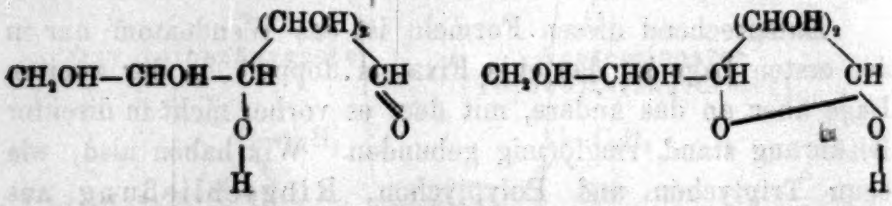
die Umwandlung von (nicht isoliertem) Diäthyliden-o-phenylen-diamin in Aldehydin (o-Phenylen-N-äthylacetamidin):



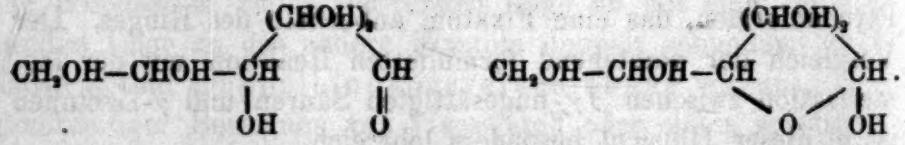
die Umlagerung von o-Cyanbenzoesäure in (unsymmetr.) Phtalimid:

die Formeln der Maleinsäure als Dicarbonsäure und als Dioxylacton:

die Aldosen- und die Furfuranform der Glycose:



Letztere Verhältnisse können allerdings auch, wenn man Hydroxylwanderung annimmt, als Polyptycha aufgefaßt werden, entsprechend folgender Formulierung für Glycose:



Bei der ersten Auffassung würde der in einer Lage in der Aldehydgruppe der Glycose vorhandene Kohlenstoff Wendeatom, bei der letzteren Betrachtungsweise der in derselben Gruppe enthaltene Sauerstoff Wanderatom sein.

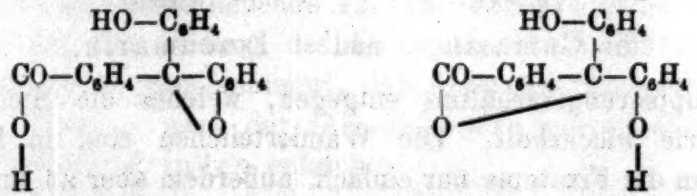
Solchen Fällen, in denen die Möglichkeit mehrerer Umwandlungsformen für eine Isomerie vorliegt, begegnen wir

mehrfach. Das spricht aber nicht gegen die Bedeutung des Systems; es zeigt nur, daß unter Umständen eine bestimmte Atomgruppe sich auf verschiedene Weise so umordnen kann, daß die gleiche neue Gruppierung resultiert.

In bezug auf die Verkettung zwischen den drei mehrwertigen Atomen ist das Ptychoid unter den alternierenden Formen das Analogon nicht nur des Polyptychons, sondern auch der eingliedrigen Ringumlängung unter den bilateralen.

Die 9. Isomerieart zeigt sich in den dem Phenolphtalein in Salzform und in freiem Zustande zugeschriebenen Formeln mit

Chinoidring und Lactonring



Das Wendeatom ist hier sowohl in der ersten Lage an das eine, wie in der zweiten Lage an das andere Fixatom, statt doppelt, nur ringförmig gebunden, also in der ersten Lage mit letzterem, in der zweiten Lage mit ersterem nicht in direkter Berührung. Es findet somit neben gleichzeitiger Bewegung von Wasserstoff oder einem sonstigen einwertigen Wanderteilchen eine Ringverschiebung statt. Dieser Typus ähnelt der bilateralen Ringdrehung, ist von ihr aber doch unterschieden; er hat nicht den dieser zukommenden metamerieartigen Charakter. In bezug auf die Verkettung zwischen den drei mehrwertigen Atomen ist die Ringverschiebung unter den alternierenden Formen das Analogon nicht nur der Ringdrehung, sondern auch der mehrgliedrigen Ringumlängung unter den bilateralen.

Bei den bisher betrachteten Isomerieformen 2 bis 9 war immer noch ein einwertiges Wanderteilchen, gewöhnlich Wasserstoff, vorhanden. Wir wenden uns nun zu den

2) abgeleiteten Isomeriearten mit zwei mehrwertigen Wanderteilchen,

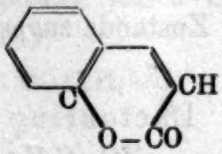
und zwar solchen, bei welchen für das nach unserer Ableitungsweise an zweiter Stelle hinzutretende Wanderteilchen

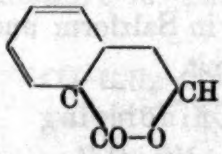
Zweiwertigkeit wesentlich, höhere Wertigkeit unwesentlich ist.

Es wiederholt sich hier die Teilung in bilaterale und alternierende Formen; gewisse Isomeriefälle lassen sich allerdings sowohl als bilaterale, wie als alternierende auffassen.

a) Bilaterale Formen.

Als 10. Isomerieart tritt uns hier zunächst, entsprechend den Formeln





für Cumarin und Isocumarin,

ein Gruppierungsverhältnis entgegen, welches die Stellungsmetamerie wiederholt. Die Wanderteilchen sind in beiden Lagen an die Fixatome nur einfach, außerdem aber an einander gebunden. Da eine solche Isomerie bei offener Kette ungezwungener als gewöhnliche Stellungsmetamerie aufgefaßt würde, möge sie als encyklische Metamerie bezeichnet werden. Umlagerungen dieser Art sind noch nicht bekannt geworden.

Auch für die nun folgende

11. Isomerieart dürften Umlagerungsfälle mit Sicherheit kaum anzugeben sein. Ein einfaches Beispiel würde allerdings, unter Annahme der Formulierung:

die Entstehung von Butadiën aus Bicyclobutan[1]) bilden. Sind nämlich beide Wanderteilchen in der ersten Lage an ihre Fixatome doppelt gebunden, so werden, wenn sie in der zweiten Lage je eine Valenz an das andere Fixatom verlegen, zwei Ringe sich schließen oder, bei rückläufiger Betrachtung der Reaktion, sich öffnen. Dieser Fall wird daher der gebrauchten Nomenklatur gemäß ein Doppelptychon

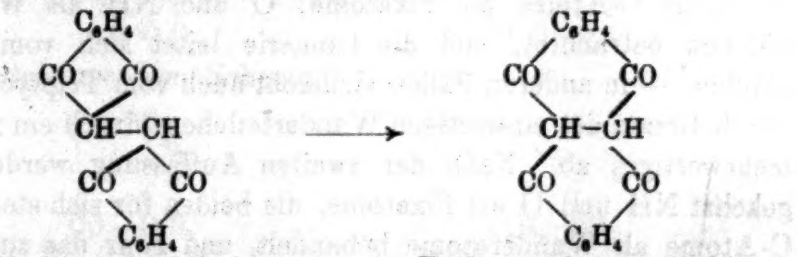
[1]) Nach N. Zelinsky u. J. Gutt, Ber. 40, 4748 (1907).

vorstellen, und zwar, je nachdem die beiden Fixatome, wie in vorstehendem Beispiel, direkt, oder nur mittelbar, mit einander verkettet sind, ein Doppeltriptychon oder Doppelpolyptychon. Mit einem mineralchemischen Vorkommen von Isomerie nach dem Doppel(poly)ptychon hat man es möglicherweise bei Disthen und Andalusit, Al_2SiO_5, zu tun, wenn man sie als

Metasilicat und Orthosilicat

auffaßt.[1])

Die sich anschließende 12. Isomerieart findet sich vielleicht bei der Bildung des Dioxynaphtacenchinons verkörpert, wenn man annimmt, daß dabei aus Äthindiphtalid in erster Phase — nach der nächstfolgenden Isomerisation 13 — Bisdiketohydrinden entstehe:



Bisdiketohydrinden, nicht isoliert, → Hydronaphtacendichinon tautomer mit Dioxynaphtacenchinon.

Die durch die hervorgehobenen Bindungslinien gekennzeichneten Carbonyle (als Wanderteilchen) sind in der ersten Lage beide an je ein Äthinkohlenstoffatom ringförmig gebunden; indem sie dann, in die zweite Lage übergehend, die Äthinkohlenstoffatome gegen einander austauschen, findet doppelte Ringerweiterung statt. Will man auch die einer entgegengesetzt gerichteten Reaktion entsprechende doppelte Ringverengerung in Betracht ziehen, so kann man die Strukturänderungen zusammenfassend als (gleichsinnig) doppelte Ringumlängung charakterisieren.

---

[1]) Vergl. P. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien, S. 92 (1889); 4. Aufl.: S. 104 (1898).

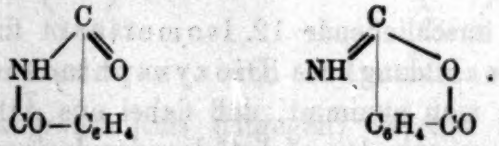
b) Bilateral oder alternierend aufzufassende Formen.

13. Isomerieart. Sie wird typisch repräsentiert durch die Imide in

symmetrischer und unsymmetrischer Form;

nach bilateralem Schema:

nach alternierendem Schema:



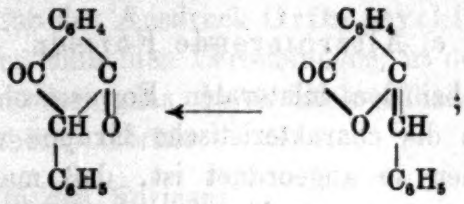
Nach der ersten Auffassung werden die beiden für sich stehenden C-Atome als Fixatome, O und NH als Wanderteilchen betrachtet, und die Isomerie leitet sich vom Polyptychon — in anderen Fällen vielleicht auch vom Triptychon — durch Ersatz des einwertigen Wanderteilchens durch ein zweites mehrwertiges ab. Nach der zweiten Auffassung werden umgekehrt NH und O als Fixatome, die beiden für sich stehenden C-Atome als Wanderatome behandelt, und zwar das zu oberst dargestellte als Wendeatom, und die Isomerie deriviert von einer Triade, in welcher das an Stelle des einwertigen Wanderteilchens getretene mehrwertige Wanderteilchen auch mit dem Wendeatom mittelbar verkettet ist. Die Bindungsänderung kann bezeichnet werden als Ringbildung gegen gleichzeitige Ringöffnung oder als Ringdrehung mit Doppelbindungsverschiebung. Ersterer Auffassung wird der kurze Ausdruck Wechselptychon, oder Antiptychon, entsprechen.

Bemerkt sei, daß für die analogen Imidverbindungen einbasischer Säuren nur die Isomerieform der Doppelbindungsverschiebung gelten würde.

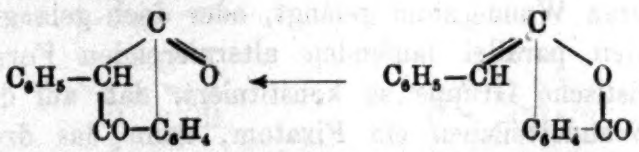
Nach diesem Typus verläuft die Bildung von Diketohydrindenen aus Alkylidenphtaliden:

Phenyldiketohydrinden aus Benzalphtalid,

bilateral dargestellt:



alternierend dargestellt:

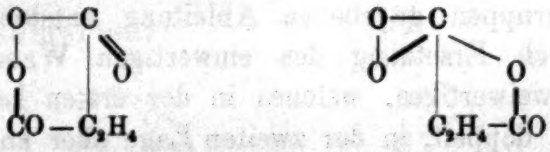


14. Isomerieart. Sie wird gebildet durch die Superoxyde der zweibasischen Säuren in

symmetrischer und unsymmetrischer Form;

nach bilateralem Schema:

nach alternierendem Schema:



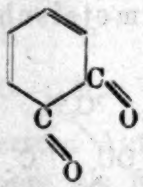
Der ersten Auffassung gemäß leitet man diese Isomerie wohl am übersichtlichsten von einem Polyptychon ab durch Hinzutritt einer mehrteiligen Wandergruppe; nach der zweiten Auffassung liegt ihr ein Ptychoid zugrunde, worin das an Stelle des einwertigen Wanderteilchens getretene mehrwertige Wanderteilchen indirekt auch mit dem Wendeatom verkettet ist. Die Bindungsänderung besteht in Ringbildung gegen gleichzeitige Ringverengung oder, bei Betrachtung des Verlaufs in umgekehrter Richtung, in Ringöffnung gegen gleichzeitige Ringerweiterung, bei der Auffassung nach alternierender Art noch gepaart mit Ringdrehung; sie kann, da die sich gleichzeitig abspielenden Vorgänge auch hier entgegengesetzter Natur sind, folgerichtig als antiptychische Ringumlängung bezeichnet werden.

Für die Superoxyde einbasischer Säuren würde, nebenbei bemerkt, nur die Form des Ptychoids zur Geltung kommen.

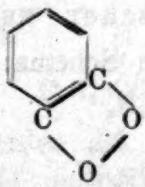
c) Alternierende Formen.

Während bei den bilateralen Formen ohne einwertiges Wanderteilchen die charakteristische Gruppe von vier mehrwertigen Atomen so angeordnet ist, daß man immer, von einem Wanderatom ausgehend, über die beiden Fixatome zu dem anderen Wanderatom gelangt, oder doch gelangen kann, ist bei den parallel laufenden alternierenden Formen die charakteristische Gruppe so konstituiert, daß auf das zweiwertige Wanderteilchen ein Fixatom, dann das dreiwertige Wendeatom und zuletzt das andere Fixatom folgt.

15. Isomerieart:



o-Chinon als Diketon



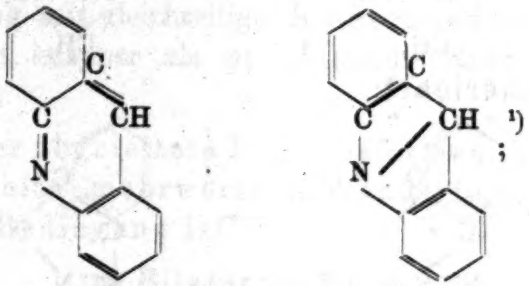
als Superoxyd.

Entsprechend der schon in den Bemerkungen über tautomere Atomgruppen gegebenen Ableitung entsteht aus den Triaden durch Ersetzung des einwertigen Wanderteilchens durch ein zweiwertiges, welches in der ersten Lage an das eine Fixatom doppelt, in der zweiten Lage aber an beide Fixatome gebunden ist, eine Isomerieform, welche durch die orthochinoiden Verbindungen typisch repräsentiert wird. Es ist dabei offenbar gleichgültig, ob man, der hier befolgten Schreibweise gemäß, die beiden in derselben Horizontallinie oder aber die in derselben Vertikallinie dargestellten Atome als Fixatome betrachten will. Wie schon angedeutet, und wie sich auch aus den Verhältnissen bei den beiden vorstehend behandelten Isomerieformen ergibt, haben also die Ausdrücke „Fixatom“ und „Wanderatom“ nur die Bedeutung, daß sie bei der Ableitung der Isomerien aus einander zweckdienlich sind.

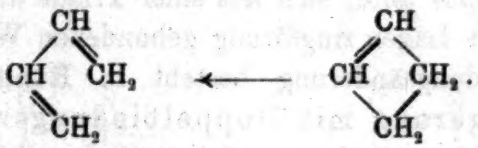
Die Gruppierungsänderung ist bei den orthochinoiden und den sich anschließenden Verbindungen, wie ersichtlich, so, daß eine Ringbildung bezw. -öffnung mit Doppelbindungsverschiebung stattfindet. Um daher diese Isomerieart nach ihrer Zugehörigkeit zu den „Ptychon“-Formen und zugleich nach der für sie typischen Körperklasse kürzer zu bezeichnen,

schlage ich dafür den Ausdruck Orthoptychinoid vor. Abgesehen von den chinoiden Verbindungen, in denen der Sauerstoff teilweise oder ganz durch stickstoffhaltige Reste substituiert ist, gehören hierher:

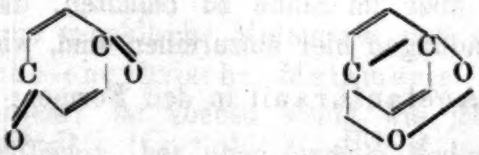
Acridin in den Formen:



die Bildung von Butadiën aus Cyclobuten[2])



16. Isomerieart:



p-(Anthra-)Chinon als Diketon und als Superoxyd.

Wie aus den Triaden der Typus der Orthochinoide, so resultiert aus dem Ptychoid derjenige der Parachinoide, sofern bei ihnen in der Superoxydform Para-Bindung angenommen wird. Die Bindungsänderung besteht hier, ähnlich wie bei dem (bilateralen) Doppelptychon, in der Schließung oder Öffnung zweier Ringe, was durch die Bezeichnung Paraptychinoid zusammenfassend ausgedrückt sei.

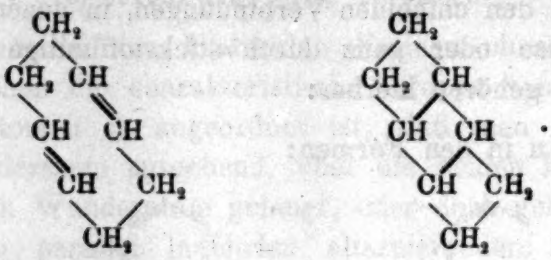
Ein Beispiel dieser Isomerieform bei nicht chinoiden Verbindungen bieten dar:

---

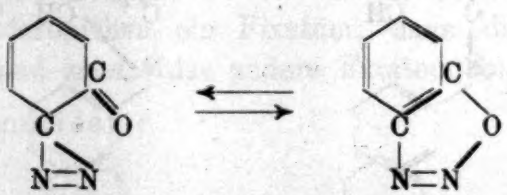
[1]) J. Th. Hewitt, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 13 (1900).

[2]) R. Willstätter u. W. v. Schmädel, Ber 38, 1993 (1905).

Cyclooctadiën und Tricyclooctan[1])



17. Isomerieart:

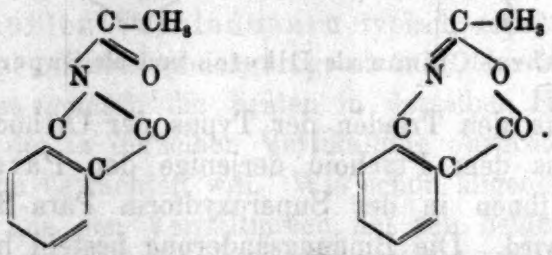


o-Chinondiazid oder o-Diazophenolanhydrid.

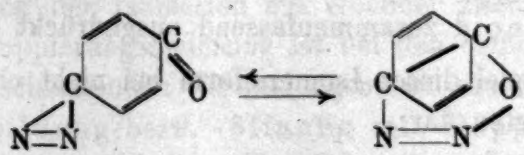
Dieser Typus leitet sich aus einer Triade durch Einfügung eines in beiden Lagen ringförmig gebundenen Wanderteilchens ab. Die Bindungsänderung besteht in Ringerweiterung bezw. -verengerung mit Doppelbindungsverschiebung und wird wohl am übersichtlichsten als chinoide Ringumlängung klassifiziert.

Dabei ist aber im Sinne zu behalten, daß auch nicht chinoide Verbindungen hier einzureihen sind, wie:

Acetanthranil in den Formen:



Als 18. Isomerieart sei der Vollständigkeit wegen hier noch das Schema



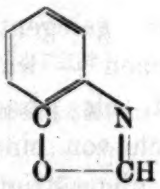
[1]) O. Döbner, Ber. 40, 146; R. Willstätter u. H. Veraguth daselbst S. 957 (1907); C. Harries, Ber. 41, 672 (1908).

hinzugefügt. Analog wie aus der Triade der vorige, würde sich aus dem Ptychoid der durch solche p-Chinondiazide repräsentierte Isomerie-(Tautomerie-)Typus ergeben, bei welchen, wie bei dem noch darzustellenden Anthrachinondiazid, in der Diazophenolanhydrid-Form Parabindung angenommen wird. Die Strukturänderung besteht hier in Ringerweiterung oder -verengerung mit gleichzeitiger Ringschließung oder -öffnung; sie ist knapper als ptychinoide Ringumlängung zu bezeichnen.

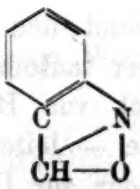
3) Weiter abgeleitete Isomerieformen, bei welchen für das zweite mehrwertige Wanderteilchen Dreiwertigkeit Bedingung ist.

a) Bilaterale Form.

19. Isomerieart:



Benzomethinoxamol (sogen. Benzoxazol)[1])

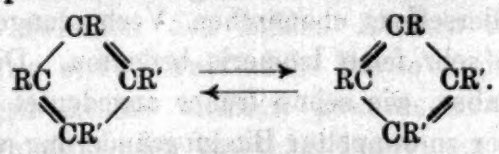


Anthranil (in zweiter Triptychon-Lage).

Diese an die encyklische Metamerie sich anreihende und etwa als ptycho-encyklische Metamerie zu charakterisierende Isomerieart ist ebenso wenig wie jene durch eine Umlagerung realisiert, hat aber formale Bedeutung, und es wäre verkehrt, sie zu übergehen; denn die systematische Behandlung muß auch solche Isomerieen berücksichtigen, bei welchen Umlagerungen nicht erfolgen.

b) Alternierende Form.

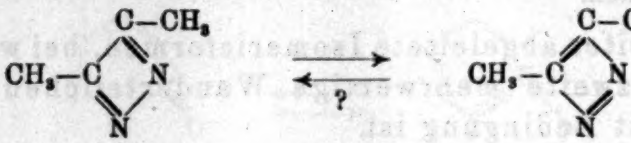
Durchaus im Gegensatz zur vorigen steht ihrem Wesen nach die an das Orthoptychinoid sich anschließende 20. Isomerieart, repräsentiert durch das Formelbild



[1]) Bezüglich der Nomenklatur vgl. außer Note 1 auf S. 172 eine Bemerkung im Jahresber. d. Chem. f. 1892, S. 2390.

Es würde diesem einzig die Diphenyltetrendicarbonsäure entsprochen haben, welche aber neueren Untersuchungen zufolge sich offenbar unter den Reaktionsbedingungen ihrer Bildung sofort weiter zu Phenylnaphtalindicarbonsäure umlagert, ein Vorgang, der schon bei der mehrgliedrigen Ringumlängung angeführt wurde.

Ersetzen wir aber zwei Kohlenstoffgruppen des Vierrings durch Stickstoff, so gelangen wir zu den Formeln



von welchen die erste dem Azidimethyläthan (Dimethylaziäthan = Azodimethyläthen?) zugeschrieben wird.

Entsprechend den Ausführungen gelegentlich der Bemerkungen über tautomere Atomgruppen — wo dieser Typus, einem Ausdruck von Brühl folgend, als phasotroper bezeichnet wurde — leitet derselbe sich von einer Triade mit dreiwertigen oder zur Dreiwertigkeit abgesättigten Fixatomen durch Eintritt noch eines dreiwertigen Wanderteilchens ab, welches seinerseits wieder den Charakter eines Wendeatoms besitzt. Der Bindungsänderung beim Lagenwechsel gemäß stellt diese Iso- oder Tautomerie die Form der zweifachen Verschiebung doppelter Bindung vor. Da nun, gerade wie bei den Ptychinoiden, in dem gebildeten Atomringe nicht nur, der hier befolgten Schreibweise entsprechend, die vertikal übereinander, sondern auch die auf derselben Horizontale dargestellten Ringatome, also sämtliche Ringatome, als Wendeatome aufgefaßt werden können, somit nach den Erfahrungen bei den tautomeren Verbindungen beweglich sein werden, selbst dann, wenn sie aus Kohlenwasserstoffresten bestehen, so werden die vorstehenden Formelpaare der Analogie nach beide nur Zustände je derselben chemischen Verbindungen oder doch jedenfalls eine sehr feine Isomerie bedeuten. Diese Isomerieform ist nun aber, wie schon früher angedeutet wurde, nichts anderes, als der zu doppelter Bindungsänderung vereinfachte Benzoltypus: so würden wir mit den vorgetragenen Schlußfolgerungen für den Benzolring zu der von Kekulé auf-

gestellten Oscillationsformel gelangen. (Ob allerdings die allgemeine Geltung derselben durch feinere Isomerie-Erscheinungen bei Ortho- und Metaderivaten etwa eingeschränkt wird, muß wohl noch dahingestellt bleiben.)

Hiermit sind die Isomerieen mit zweifacher Bindungsänderung ohne Valenzwechsel zum Abschluß gebracht; es folgen nun

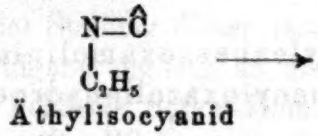
B. Isomerieformen mit quantitativ der bei ersteren gleich zu setzender Bindungsänderung, doch

mit Valenzwechsel.

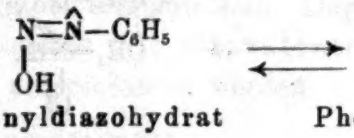
Diejenige Gruppierung derselben, bei welcher das betreffende Element — meistens Stickstoff — die niedere Wertigkeit zeigt, soll kurz die miovalente, diejenige mit höherer Wertigkeit die pliovalente genannt werden.

1) Isomerieformen mit einwertigem Wanderteilchen.

21. Isomerieart:



Äthylisocyanid — Äthylcyanid;



Phenyldiazohydrat — Phenyldiazoniumhydrat;

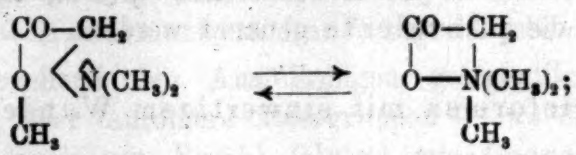
Hydroxylamin — Ammonoxyd.

Es sind dies die früher von mir den „Triaden“ entgegengestellten „Dyaden“. Das einwertige Wanderteilchen geht bei denselben von einem Atom an das benachbarte, indem gleichzeitig beim Übergang der miovalenten in die pliovalente Gruppierung zwischen den beiden Atomen der Kette eine neue Bindung entwickelt wird. Die so an dem wechselnder Valenz fähigen Atome wirksam gewordenen zwei Valenzen muß man sich als vorher innerhalb des Atoms sich gegenseitig absättigend denken, wie es der zurückgebogene Valenzstrich andeutet. Man kann sich diese latente Bindung, wie schon

ausgeführt wurde, als eine gewissermaßen zwischen zwei Polen des Atoms ringschließende vorstellen und so die dyadische Isomerieform mit der triadischen der Doppelbindungsverschiebung bezüglich der Bindungsverhältnisse vergleichbar machen, wie das die demgemäß modifizierten Formeln für Hydroxylamin bezw. Ammonoxyd ausdrücken:

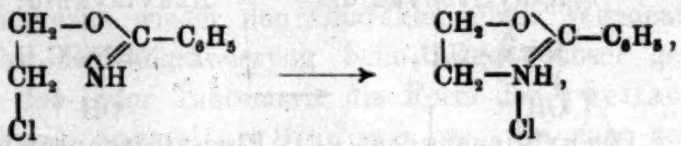
Die 22. Isomerieart tritt auf in den Umlagerungen einerseits zwischen

Dimethylaminoessigsäuremethylester und Betain:



andererseits von

Benzimidochlor-äthyläther in Äthylenbenzoxamoliniumchlorid (Phenyloxazolinhydrochlorid):



oder von

Chloräthylpiperidin in Äthylenpiperidiniumchlorid:

Zwischen die beiden Atome der Dyadenkette sind hier andere Atome eingeschoben, und wir können diese Isomerie, die sich zu den Dyaden so verhält, wie das Ptychoid zu den Triaden, als den Typus der (didesmischen) Ammoniumringbildung oder -spaltung bezeichnen.

Beachtenswert ist bei den angeführten Beispielen der prinzipielle Unterschied in der Art, wie die Elemente an dem Zustandekommen der Ammoniumbindung beteiligt sind.

2) Isomerieformen mit mehrwertigem Wanderteilchen.

23. Isomerieart:

Nitrosodimethylamin;

p-Nitrosodimethylanilin.

In ersterem Falle würde die Bindungsänderung, ähnlich wie beim Orthoptychinoid, in Ringbildung mit Doppelbindungsverschiebung bestehen, im zweiten, ähnlich wie beim Paraptychinoid, in doppelter Ringbildung. Die Isomerieform möge, da bei ihr wieder, wenigstens zum Teil, Umlegung von Doppelbindung in Ringschließung statthat, als Ptychoin bezeichnet werden; der Ausdruck ist, zur Kennzeichnung der Stellung dieser Isomerie im System, so gewählt, daß die Endigung zugleich an die verwandte, zur Ammoniumringbildung gehörige Betain-Isomerie und den Eintritt von O als Wanderatom erinnern soll. Dieses Ptychoin muß nun aber weiter als solches mit pliovalentem Ringe von dem folgenden Typus unterschieden werden.

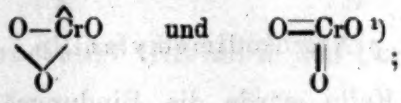
24. Isomerieart:

Nitroverbindungen.

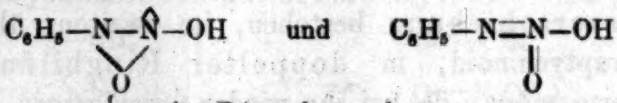
Hier findet ebenfalls Umwandlung zwischen Doppelbindung und Ringschließung statt, letztere fällt aber mit der miovalenten Lage zusammen, daher wird das Verhältnis als Ptychoin mit miovalentem Ringe bezeichnet werden können. Diese Isomerie bildet eine zweite Wiederholung des Orthoptychinoids in der Formenreihe mit wechselnder Valenz, was besonders deutlich dann ersichtlich wird, wenn die Formeln, den oben dargelegten Vorstellungen über die latente innere Bindung gemäß, in folgender Weise geschrieben werden:

Die latente Bindung des Stickstoffs ist hier in der Ringform, beim vorigen Iso- oder Tautomeriepaare dagegen in der offenen Gruppierung vorhanden.

Weitere Beispiele bieten zunächst viele anorganische Verbindungen, wie Chromsäure:

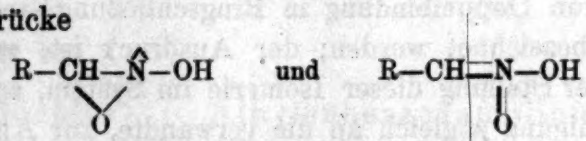


dann die Formeln



für Diazobenzolsäure;

die Ausdrücke



für die Isonitroparaffine.

25. Isomerieart:

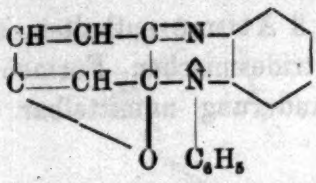
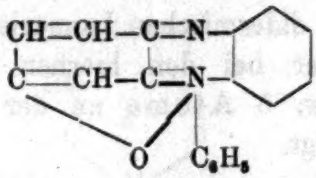
Benzolsulfondiazide.

Diese Isomerieform kann als Analogon der chinoiden Ringumlängung in der Reihe mit wechselnder Valenz betrachtet werden; der Bindungsänderung gemäß ist sie miovalente Ringerweiterung.

Für das Gegenstück, 26, die pliovalente Ringerweiterung, ist mir ein einfaches Beispiel nicht bekannt. Immerhin sei angeführt, daß ein intermediäres Produkt zwischen der para- und der orthochinoiden Form der Indone und Induline und verwandter Verbindungen zu dieser orthochinoiden Form derselben in der betreffenden Beziehung stehen würde:

---

[1]) Vergl. W. Manchot, Ber. 39, 1355 (1906).

Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, daß es sich bei den Isomerieverhältnissen mit wechselnder Valenz, soweit dieselben an partielle Sauerstoffwanderung geknüpft sind, vielfach, ähnlich wie bei den entsprechenden chinoiden Atomgruppierungen, um phasotrope Tautomerie, um bewegliche Gleichgewichtszustände[1]) zwischen den durch die beiden Formeln ausgedrückten Lagen handelt.

Mit den aufgezählten 26 Formen sind die Isomerieverhältnisse mit zweifacher Bindungsänderung zum Abschluß gebracht. Wir kommen nunmehr zu den

II. Isomerieformen mit dreifacher Bindungsänderung oder tridesmischen Isomerieen.

Diese lassen sich zwar schematisch durchgängig in (zwei oder mehr) einander folgende Umwandlungen mit zweifacher Bindungsänderung zurückführen, allein natürlicher scheint es doch in den meisten Fällen, den Vorgang einstufig anzunehmen. Und selbst wenn er mehrstufig verliefe, würden so charakteristische Isomerieen vorliegen, daß deren Registrierung im System nicht unterlassen werden dürfte.

Es wiederholen sich bei diesen Formen teils die Verhältnisse der Isomerieen mit zweifacher Bindungsänderung, teils treten bei ihnen neue Isomeriebeziehungen auf. Ersteres ist der Fall bei den

II[1]. Tridesmischen Isomerieformen mit verlängerter Kette,

welche allgemein aus den alternierenden Formen und den Formen mit wechselnder Valenz sich ableiten, indem die charakteristische Atomgruppe derselben sich mit noch einer Triadenkette so vereinigt, daß ein Atom beiden gemeinschaftlich angehört. Während die charakteristischen Atomgruppen

---

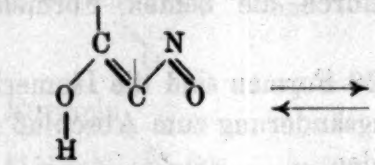
[1]) „Isorropesis“ nach A. W. Stewart und E. Ch. C. Baly, J. chem. soc. 89, 498 (1906).

der didesmischen Isomerieen 4, bzw. 3 Atome enthalten, sind daher bei den hierher gehörigen tridesmischen Formen 6, bezw. 5 Atome an der Bindungsänderung unmittelbar beteiligt.

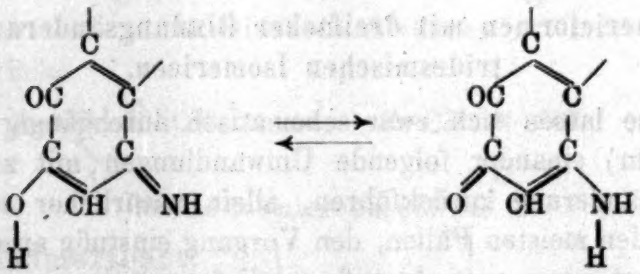
A. Isomerieen ohne Valenzänderung; alternierender Art.

Hier haben wir zunächst

27. die den Triaden oder der didesmischen Doppelbindungsverschiebung entsprechenden „Pentaden“:

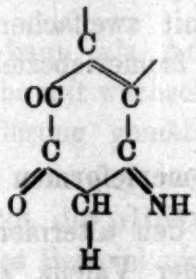


o-Nitrosophenol oder o-Chinonoxim;



β-Oxy-α-naphtochinonimid α-Amino-αβ-naphtochinon.

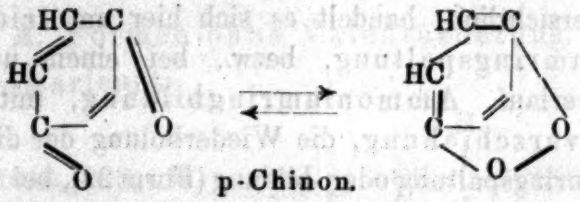
Sollte eine derartige Tautomerie zweistufig sein, so müsste dabei eine intermediäre Gruppierung wie



angenommen werden.

Die Strukturänderung stellt die tridesmisch-zweifache Doppelbindungsverschiebung oder zweifache Doppelbindungsverschiebung mit Bewegung eines einwertigen Wanderteilchens vor.

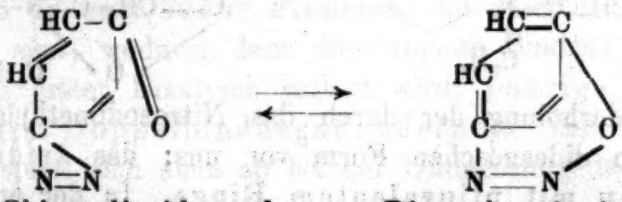
28. Isomerieart:



p-Chinon.

Bei dieser als tridesmisches Ptychinoid zu bezeichnenden Wiederholung des Orthoptychinoids besteht die Strukturänderung darin, daß aus den ursprünglichen drei Doppelbindungen der ersten Lage zwei neue Doppelbindungen und eine Ringbindung in der zweiten Lage hervorgehen.

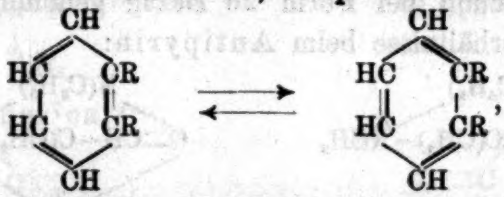
29. Isomerieart:



p-Chinondiazid oder p-Diazophenolanhydrid.

Diese Beziehung bildet das Analogon zu dem durch das o-Chinondiazid charakterisierten didesmischen Isomerieverhältnis; sie stellt die tridesmische chinoide Ringumlängung vor.

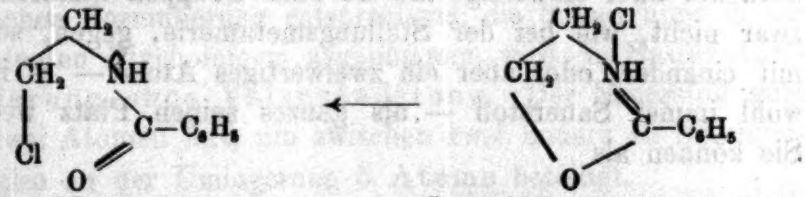
Die 30. Isomerieart wird, entsprechend dem Formelpaar



repräsentirt durch die dreifache Doppelbindungsverschiebung im Benzolring, auf deren Zusammenhang mit der zweifachen Doppelbindungsverschiebung schon bei der Betrachtung dieser letzteren hingewiesen wurde.

B. Isomerien mit Valenzänderung.

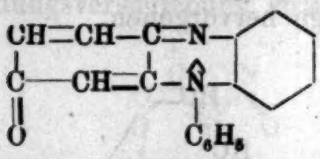
31. Isomerieart:

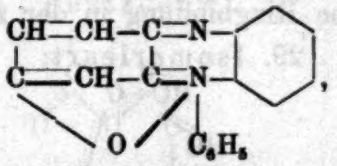


Bildung von Chloräthylbenzamid aus Äthylenbenzoxamoliniumchlorid (Phenyloxazolinhydrochlorid).

Wie ersichtlich, handelt es sich hier um tridesmische Ammoniumringspaltung, bezw., bei einem umgekehrten Reaktionsverlauf, Ammoniumringbildung, mit Doppelbindungsverschiebung, die Wiederholung der didesmischen Ammoniumringspaltung oder -bildung (Form 22), bei welcher wir schon der nämlichen heterocyklischen Verbindung begegneten.

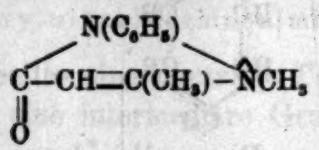
32. Isomerieart. Als solche haben wir in den p- und o-chinoiden Formeln der Indone, Induline und verwandten Verbindungen, wie

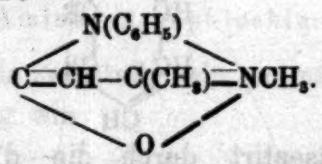




die Wiederholung der durch das Nitrosodimethylamin verkörperten didesmischen Form vor uns: das tridesmische Ptychoin mit pliovalentem Ringe. In der ersten Lage enthält die charakteristische Atomgruppe zwei Doppelbindungen und eine latente Bindung, in der zweiten Lage zwei anders gerichtete Doppelbindungen und eine ringschließende Bindung.

Ganz ähnlich wie bei den angeführten Verbindungen — auf welche schon bei Form 26 Bezug genommen wurde — liegen die Verhältnisse beim Antipyrin:





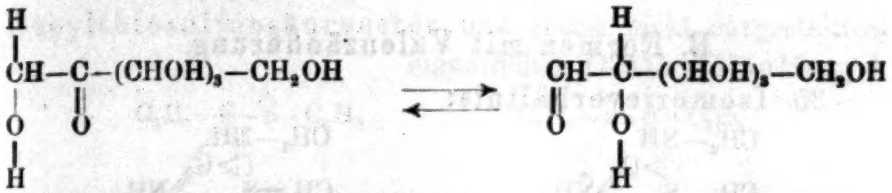
Die hier aufgezählten tridesmischen Formen wiederholen, wie ersichtlich, nur einen Teil der in Betracht kommenden didesmischen.

Die nun folgenden Isomerieverhältnisse mit dreifacher Bindungsänderung sind dadurch charakterisiert, daß bei ihnen entweder zwei einwertige Atome oder Gruppen wandern, und zwar nicht, wie bei der Stellungsmetamerie, gegen, sondern mit einander, oder aber ein zweiwertiges Atom — es ist das wohl immer Sauerstoff — als ganzes seinen Platz wechselt. Sie können als

II^{III}. tridesmische Isomerieformen mit paariger Wanderung zusammengefaßt werden:

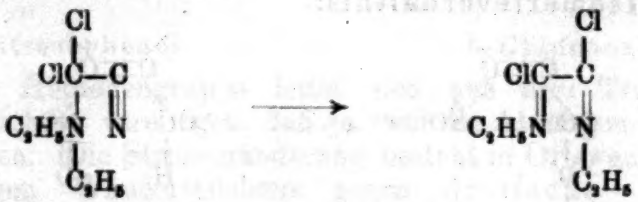
A. Formen ohne Valenzänderung.

33. Isomerieart:

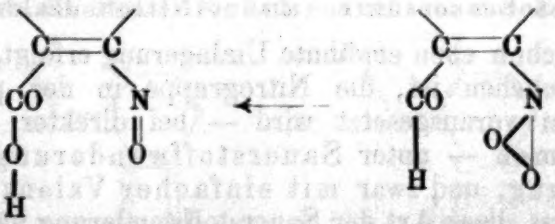


Umlagerungen zwischen Fruktose, Glykose und Mannose.

Die charakteristische Gruppe zählt 6 Atome (oder Atome und Radikale); zwei einwertige Wanderteilchen gehen von zwei Fixatomen an zwei andere Fixatome, die unter sich doppelt gebunden sind, wodurch dann die doppelte Bindung zwischen die beiden ersten Fixatome verlegt wird: **paarige Wanderung gegen Doppelbindungswanderung.** Ein derartiger Vorgang spielt sich auch ab bei der Umlagerung des unsymmetr. Oxaldiäthylamidchloridnitrils in symmetr. Oxaldiäthylimidchlorid[1]):



34. Isomerieart:



o-Nitrosobenzoesäure aus o-Nitrobenzaldehyd.

Diese (photochemische) Umwandlung besteht, wenn, der gegebenen Formulierung entsprechend, die Nitrogruppe in der miovalenten Ptychoinform angenommen wird, in **Sauerstoffwanderung ohne Valenzänderung.** Der Sauerstoff geht von zwei Atomen fort, um zwischen zwei andere zu treten; es sind also an der Umlagerung 5 Atome beteiligt.

---

[1]) O. Wallach, Ann. Chem. 214, 263 (1882).

Nach demselben Schema verläuft die Bildung von β-Nitroso-α-naphtol aus β-Nitronaphtalin, der sich noch analoge Reaktionen anschließen.

B. Formen mit Valenzänderung.

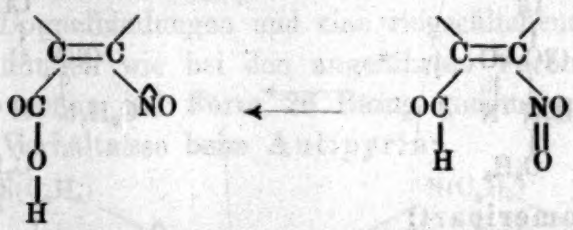
35. Isomerieverhältnis:

Umwandlung von

Bromäthylpseudothiocarbamid in Äthylenpseudothiocarbammoniumbromid.

Die charakteristische Atomgruppe zählt 5 Atome; zwei einwertige Wanderatome gehen von ihren zwei Fixatomen an das höherer Valenzentwicklung fähige Atom über, indem gleichzeitig jene beiden Fixatome ihre frei gewordenen Bindungen vereinigen: Typus der paarigen Ammoniumringbildung.

36. Isomerieverhältnis:



o-Nitrosobenzoesäure aus o-Nitrobenzaldehyd.

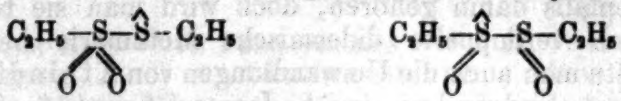
Diese schon eben erwähnte Umlagerung erfolgt, wenn, wie es hier geschehen ist, die Nitrogruppe in der pliovalenten Ptychoinform vorausgesetzt wird — bei direkter Beteiligung von 4 Atomen — unter Sauerstoffwanderung mit Valenzänderung, und zwar mit einfacher Valenzänderung. Als solche ist diese Art der Sauerstoffwanderung nämlich noch spezieller zu unterscheiden von derjenigen des

37. Isomerieverhältnisses: der Sauerstoffwanderung mit doppelter Valenzänderung, wie wir sie wohl in der Umwandlung von

Nitrosodimethylanilinoxyd in Nitrodimethylanilin:
(nicht isoliert)

vor uns haben. Hier sind an der Umlagerung nur 3 Atome unmittelbar beteiligt. In ähnlicher Isomerie-Beziehung würden auch zu einander stehen

Äthylthiosulfonsäureester und (noch nicht dargestelltes) eigentliches Diäthyldisulfoxyd:

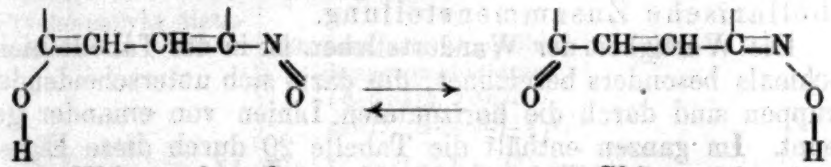


ersteres mit sechs- und zweiwertigem, letzteres mit vier- und vierwertigem Schwefel.

Auf die tridesmischen Formen folgen nun noch

III. zwei Isomerieformen mit vierfacher Bindungsänderung oder tetradesmische Formen.

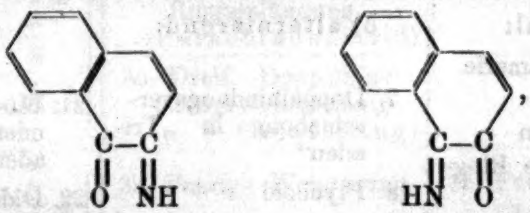
Zunächst als 38. Isomerieart die den „Triaden" und „Pentaden" analogen „Heptaden":



p-Nitrosophenol p-Chinonoxim.

Die Heptadengruppe leitet sich aus drei Triaden ab, welche sich so vereinigen, daß je zwei ein Atom gemeinschaftlich haben. Die Strukturänderung besteht in Ortswechsel eines einwertigen Wanderteilchens gegen dreifache Doppelbindungsverschiebung; es treten dabei 8 Atome in's Spiel.

Für die 39. Isomerieart endlich sei das Schema



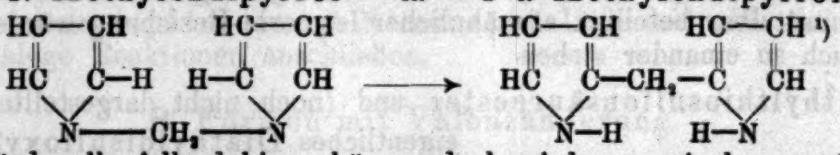
das Verhältnis zwischen

$\alpha\beta$-Naphtochinonimid und $\beta\alpha$-Naphtochinonimid,

aufgestellt. Es repräsentiert die tetradesmische Metamerie. Wie bei der gewöhnlichen didesmischen Metamerie haben wir dabei 4 an der Bindungsänderung teilnehmende Atome: 2 Fixatome und 2 Wanderteilchen; doch können in anderen Fällen auch wohl für das eine zweiwertige zwei einwertige Wanderteilchen eintreten. Charakteristische Beispiele von tetradesmisch-metamerer Umlagerung sind kaum anzugeben.

Die Umlagerung von

N-Methylendipyrrol in C-α-Methylendipyrrol:



würde allenfalls dahin gehören, doch wird man sie besser als symmetrisch verdoppelte didesmische Metamerie betrachten. Sonst müßte man auch die Umwandlungen von Äthindiphtalid in Bisdiketohydrinden (nach Isomerieform 13, Wechselptychon), von m- und p-Phenylendicarbylamin in m- und p-Phtalonitril (nach Form 21, Dyaden) als besondere Isomerisationsverhältnisse hinstellen.

Hiermit dürften die wichtigsten Arten der Strukturisomerie aufgezählt sein. Da immerhin noch die eine oder andere hinzukommen mag, wird man ihre Zahl auf etwa 40 angeben können.[2])

Zur Erleichterung der Übersicht diene die folgende tabellarische Zusammenstellung.

Die Wertigkeit der Wanderteilchen ist in der Tabelle nicht nochmals besonders bezeichnet; die darin sich unterscheidenden Gruppen sind durch die horizontalen Linien von einander getrennt. Im ganzen enthält die Tabelle 20 durch diese Eigenschaft und andere Kriterien bestimmte Gruppen. Man sieht ferner, daß von den angeführten Isomeriearten ungefähr die Hälfte zu den didesmischen Formen ohne Valenzänderung gehört.

I. Didesmische Formen.

A. Ohne Valenzänderung		B. Mit Valenzänderung
a) bilateral:	b) alternierend:	
1. Stellungsmetamerie		
2. Triptychon	7. Doppelbindungsverschiebung in „Triaden“	21. Bindungsentwicklung oder -latenz in „Dyaden“
3. Polyptychon		
4. Eingliedrige Ringumlängung	8. Ptychoid	22. Didesm. Ammoniumringbildung oder -öffnung (Aminosäuren; Betain)
5. Mehrgliedr. Ringumlängung	9. Ringverschiebung	
6. Ringdrehung		

[1]) A. Pictet u. A. Rilliet, Ber. 40, 1171 (1907).

[2]) Die von mir früher angeführte und auch in den Bemerkungen über tautomere Atomgruppen erwähnte „Additions-Isomerie“ habe ich hier nicht mit aufgezählt, weil sie nicht eigentlich mehr zur Strukturisomerie gehört. Unter derselben Bezeichnung hat inzwischen D. Vorländer [mit C. Tubandt, Ber. 37, 1644 (1904)] ein eigentümliches Isomerieverhältnis bei Additionsprodukten von Säuren an $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone beschrieben.

A. Ohne Valenzänderung		B. Mit Valenzänderung
a) bilateral:	c) alternierend:	
10. Encykl. Metamerie		
11. Doppelptychon	15. Orthoptychinoid (Orthochinone)	23. Ptychoin mit plioval. Ring (Nitrosoamine)
12. Doppelte Ringumlängung	16. Paraptychinoid (Anthrachinon)	24. Ptychoin mit mioval. Ring (Nitrogruppe)
b) bilateral od. alternierend:		
13. Wechsel- oder Antiptychon (Imide)	17. Chinoide Ringumlängung (Orthochinondiazide)	25. Mioval. Ringerweiterung (Benzolsulfondiazide)
14. Antiptych. Ringumlängung (2bas. Säuresuperoxyde)	18. Ptychinoide Ringumlängung (Anthrachinondiazid)	26. Plioval. Ringerweiterung.
a) bilateral:	b) alternierend:	
19. Ptycho-encykl. Metamerie	20. Zweifache Doppelbindungsverschiebung (didesm. reduziert. Benzoltyp)	

II. Tridesmische Formen.

II^{I} mit verlängerter Kette	27. Zweifache Doppelbindungsverschiebung in „Pentaden“	31. Ammoniumringbild. oder -öffnung mit Doppelbindungsverschiebung
	28. Tridesm. Ptychinoid (Parachinon)	32. Ptychoin mit plioval. Ring mit Doppelbindungsverschiebung (Indon)
	29. Tridesm. chinoide Ringumlängung (Parachinondiazid)	
	30. Dreif. Doppelbindungsverschiebung (Benzolring)	
II^{II} mit paariger Wanderung	33. Paarige Wanderung	35. Paarige Ammoniumringbildung oder -öffnung
	34. Sauerstoffwanderung	36. Sauerstoffwanderung mit einfacher Valenzänderung
		37. Sauerstoffwanderung mit doppelter Valenzänderung

III. Tetradesmische Formen.

39. Tetradesm. Metamerie	38. Dreif. Doppelbindungsverschiebung in „Heptaden“	

Die als besondere Abarten von Metamerie bezeichneten Isomerieverhältnisse, welche sich in der ersten Vertikalreihe etwas ausgerückt vorfinden, haben, der Mehrzahl nach wenigstens, vorwiegend nur formales Interesse. Wie weit im übrigen Isomerisationen sich durch Umlagerungen realisieren, das genauer klarzulegen, muß einer besonderen Bearbeitung vorbehalten bleiben. Im allgemeinen wird man, was das Vorkommen der Tautomerie anbetrifft, sagen dürfen, daß, sofern die chemische Natur der direkt beteiligten Atome es ermöglicht, diese Erscheinung in ihren verschiedenen Abstufungen vorzugsweise an die alternierenden und die Valenzänderung zeigenden Isomerieverhältnisse geknüpft ist. Bei einer umfassenderen Darstellung aller dieser Beziehungen wird man aber zweckmäßig nicht das formale System, sondern die elementare Natur und die chemische Funktion der Atomgruppierungen in den Vordergrund rücken und immer je eine Reihe verwandter Gruppierungspaare in bezug auf die Umwandlungsfähigkeit durch die Formen des Systems hindurch verfolgen. In solcher Anwendungsart wird sich das letztere hoffentlich nutzbringend erweisen.

Manche neue Ausdrücke sind zur Bezeichnung der verschiedenen Isomeriebeziehungen hier gebraucht worden. Ich glaube, daß sie, um die Strukturänderungen kurz und charakteristisch anzugeben, kaum entbehrt werden konnten.

Bonn a. Rh., im Mai 1908.

Nachschrift.

Mit Bezug auf die (20.) Isomeriform der didesmisch-zweifachen Doppelbindungsverschiebung sei noch bemerkt, daß ganz neuerdings E. v. Meyer [Ber. d. math.-phys. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. der Wissensch. 60, 166 (1908)] ein aus Dimethylcyanpyridon — durch eine ziemlich verwickelte Reaktion, bei deren Verlauf zwei sukzessive orthoptychinoide Umlagerungen oder eine Umlagerung nach Art der (didesmisch-)chinoiden Ringumlängung in Frage kommen — gewonnenes 1,3-Dimethyl-2,4-dicyan-tetren(-tetramethin oder -cyclobutadiën), sowie die entsprechende Dimethyltetrendicarbonsäure beschrieben hat. Für das Studium der Isomerie nach dem „didesmisch reduzierten Benzoltypus“ sind diese Verbindungen indessen leider ungeeignet, da eine Verschiebung der doppelten Bindungen bei ihnen keine Änderung der Struktur hervorruft.

Praktische Studien über Vakuum-Sublimation;

von

Richard Kempf.

[Chemisches Institut der Universität Berlin.]

Bei der Darstellung chemisch reiner Präparate im Laboratorium kommen hauptsächlich drei physikalische Methoden in Frage, nach denen das zunächst gewonnene Rohprodukt einem Reinigungsprozeß unterzogen werden kann, nämlich die Umkristallisation, die Destillation und die Sublimation. Welches dieser Reinigungsverfahren mit ihren zahlreichen Abarten im speziellen Fall den Vorzug verdient, kann bei Ungewißheit über die Natur der Verunreinigung und bei einem noch unerforschten Körper nur das Experiment entscheiden.

Während jedoch bei Flüssigkeiten fast ausschließlich[1]) die Destillation angewandt wird, die sowohl für die Zwecke der Technik, wie für die des wissenschaftlichen Laboratoriums eine hohe Stufe der theoretischen, wie apparativen Ausbildung erlangte[2]), und bei festen Körpern in ebenso ausgedehntem Maße die Umkristallisation zur Ausführung kommt, spielte dem gegenüber die Sublimation[3]) bisher nur eine recht unter-

[1]) Seltener kommt bei Flüssigkeiten, z. B. beim Benzol, Phenylhydrazin [vgl. E. Fischer, Ber. 41, 73 (1908)], Eisessig u. a., die Methode des Ausfrierenlassens zur Anwendung.

[2]) Besonders durch die Arbeiten von Georg W. A. Kahlbaum, R. Anschütz und F. Krafft; vgl. ferner E. Hausbrand, die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate, Berlin 1893 [Jul. Springer], 2. Aufl.: 1903, und J. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung, Leipzig 1906 [J. A. Barth].

[3]) Der physikalische Vorgang, auf den allein diese Bezeichnung im strengsten Sinne zutrifft, besteht in dem direkten Übergang eines festen Stoffes unter Wärmeabsorption in den dampfförmigen Zustand und der Rückverwandlung des Dampfes in den festen Zustand unter Wärmeabgabe — ohne Berührung der flüssigen Phase. Als „Sublimation im

geordnete Rolle. Wenn aber auch das Anwendungsgebiet dieses letzteren Verfahrens etwas beschränkter ist, als das der beiden anderen, so sind dennoch die Fälle, in denen es — oft mit überraschendem Erfolge — benutzt werden kann, in der anorganischen wie organischen Chemie so überaus zahlreich, daß es ohne Frage vielfach etwas zu stiefmütterlich behandelt wird.

Denn wägt man den praktischen Wert der Umkristallisation und der Sublimation als Reinigungsmethoden gegen einander ab, so sprechen viele bestechende Vorzüge lebhaft zu Gunsten der letzteren. Zunächst sind die Verluste bei der Sublimation meist sehr gering[1]), nämlich oft nur dem Grade der Unreinheit des Sublimationsgutes kongruent, so daß die Ausbeute am Sublimat 98—99 % des Ausgangsmaterials erreicht, wie aus den unten beschriebenen Versuchen Nr. 9 (Diphenyl), 10 (Hydrochinon), 13 (4-Nitrobrenzcatechin), 14 (Chinon), 24 (Maleinsäureanhydrid), 28 (Valin), 34 (Glycinanhydrid), 36 (Glycylvalinanhydrid), 40 f (Morphin), 51 b (Saccharin) zur Genüge hervorgeht; dagegen pflegen bei der Umkristallisation die unvermeidlichen Substanzverluste durch Verbleiben von Material in der Mutterlauge und infolge von Adsorptionserscheinungen des Filterpapiers und ev. der Tierkohle so beträchtlich zu sein, daß sie in gar keinem Verhältnis zur Größe der Verunreinigung stehen. Verfügt man z. B. nur über etwa 2 Decigramm eines Rohproduktes von unbekannter Zusammensetzung, so dürfte es ausgeschlossen sein, daraus durch Umkristallieren reines Analysenmaterial in genügender Menge zu gewinnen, wohl aber wird dies sehr häufig durch Sublimation

---

weiteren Sinne" kann man es gelten lassen, wenn die Dämpfe einer geschmolzenen Substanz sich unmittelbar zum festen Aggregatzustand verdichten.

[1]) Die gegenteilige Ansicht (vgl. z. B. A. Wolfrum, chemisches Praktikum, II. Teil, Leipzig 1903, S. 113) beweist nur, daß bisher keine brauchbaren Laboratoriumsapparate für die Sublimation (spez. im Vakuum) bekannt waren. Die Methode, in einem Reagenzglase über freier Flamme, zwischen zwei Uhrgläsern, in eine Papierdüte hinein (beim Benzoeharz), in einem Erlenmeyerkolben, dessen Boden nach der Operation abgesprengt wird, oder mit ähnlichen primitiven Vorrichtungen zu sublimieren, kann natürlich weder einen Anspruch darauf erheben, sehr bequem zu sein, noch gute Ausbeuten zu liefern.

gelingen. Ferner bedingt bei der Umkristallisation die ja meist angewendete Tierkohle eine gewisse Gefahr, infolge ihrer eigenen Unreinheit die der Substanz noch zu vergrößern. Weitere Momente, die den Wert der Umkristallisation herabsetzen, ergeben sich daraus, daß häufig das Lösungsmittel in Form von Kristallwasser, -Alkohol, -Nitrobenzol mit auskristallisiert, oder daß es chemisch auf die Substanz einwirkt (Hydrolyse von Estern, Salzen und ähnlichen Verbindungen durch Wasser, Veresterung von Säuren durch Alkohol, Oxydation empfindlicher Stoffe durch den fast stets superoxydhaltigen Äther usw.); und endlich bildet die Möglichkeit, daß Mutterlauge von den Kristallen eingeschlossen wird, eine erhebliche Gefahr für die Reinheit der umkristallisierenden Substanz. Gegen die Regel[1]), den zu reinigenden Stoff mit so wenig anderen, wie nur möglich, in Beziehung zu bringen, verstößt die Methode der Umkristallisation eben in denkbar hohem Maße. Bei der Sublimation, wo alle geschilderten Komplikationen ausgeschlossen sind, weil kein neuer Körper eingeführt wird, der eine Quelle von Fehlern werden könnte, genügt oft eine einmalige Vornahme des Prozesses, um eine völlig trockene und analysenreine Substanz aus einem stark gefärbten und harzigen Rohprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute zu gewinnen.

In den beleuchteten Punkten teilt die Sublimation ihre Vorzüge mit der Destillation; doch auch vor dieser besitzt sie in den Fällen, wo die beiden Methoden in Wettbewerb zu treten vermögen, also bei allen unzersetzt schmelzenden und siedenden, bei gewöhnlicher Temperatur festen Substanzen spezielle schätzenswerte Vorzüge. Diese beruhen hauptsächlich darauf, daß die Sublimation sich — unter sonst gleichen Verhältnissen, namentlich des Druckes — bei viel niedrigerer Temperatur abspielt, als die Destillation. So siedet z. B. Naphtalin, das bei 80° schmilzt, im luftverdünnten Raume (ca. 13 mm Quecksilber) bei 90°, aber bei demselben Minderdruck sublimiert es schon bei Zimmertemperatur in merklichem und bei 70° in beträchtlichem Maße. Ebenso verdunstet nach den Untersuchungen von Demarçay[2]) und von

[1]) Vgl. z. B. Kahlbaum, Z. f. anorg. Ch. 29, 194 (1902).

[2]) Compt. rend. 95, 183. Vgl. auch Ber. 15, 2356 (1882). Ferner A. Schuller, ebenda 16, 771 (1883).

Krafft[1]) Zink im Vakuum des Kathodenlichtes bereits bei 184°, während es unter denselben Bedingungen erst bei 545° siedet.[2]) Nun wird es zwar bei der Trennung eines Gemisches stets am zweckmäßigsten sein, durch Einstellung eines bestimmten Druckes oder Minderdruckes diejenige Destillations- bezw. Sublimationstemperatur zu wählen, bei der die Tensionskurven der zu trennenden Stoffe am weitesten auseinander liegen; aber da man sich meistens über die Natur der Verunreinigung in Unkenntnis befindet, und überhaupt bisher nur von wenigen festen Verbindungen Tensionskurven aufgestellt sind, so wird der Reinigungsprozeß eines Rohproduktes im allgemeinen bei einer möglichst niedrigen Temperatur die größte Aussicht auf Erfolg bieten.[3]) Denn gesetzt auch, daß die zu reinigende Substanz unzersetzt destilliert (ev. im Vakuum), so ist dennoch nie die Gewähr dafür gegeben, daß nicht der sie verunreinigende Körper bei der betreffenden Temperatur bereits einen Zerfall erleidet und infolgedessen das Destillat mit brenzlichen Substanzen, den Destillationsrückstand mit kohligen Zersetzungsprodukten verunreinigt, die ihrerseits katalytisch die Zersetzung des Ganzen — wie Platinmohr die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds — herbeiführen können. Es ist ja auch bekannt, daß viele Substanzen nur so lange für leicht zersetzlich galten, als sie noch nicht in reinem Zustande dargestellt waren. Ein weiterer Vorzug der Anwendung niedrigerer Temperaturen bei der Sublimation besteht darin, daß sich die Verflüchtigung relativ langsam vollzieht. Hier decken sich die Vorzüge der Sublimation vor der Destillation mit denjenigen, die allgemein die Verdunstung vor dem Sieden hat, da fast ausschließlich bei der Destillation ein Sieden, bei der Sublimation aber ein Verdunsten, d. h. Verflüchtigung unterhalb des Siedepunktes stattfindet. Denn wenn man von den Substanzen absieht, die schon bei sehr niedriger Temperatur eine ausgesprochene Tendenz zum Sublimieren zeigen, wird der Dampfdruck eines Körpers unterhalb seines Schmelzpunktes nur selten den verbliebenen Rest des

[1]) Mit L. Bergfeld, Ber. 38, 254 (1905).

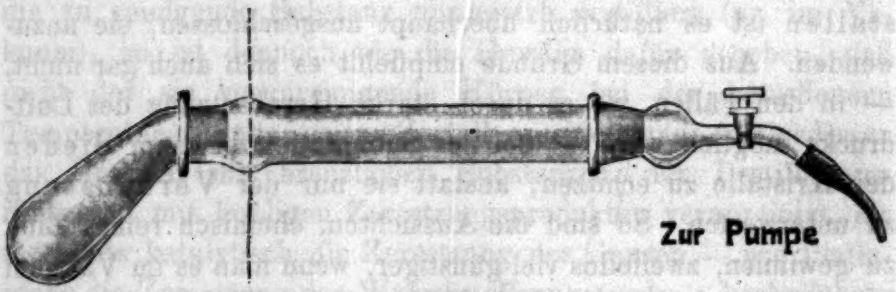
[2]) F. Krafft, Ber. 36, 1690 (1903).

[3]) Daher auch z. B. die bewährte Vorschrift zur Reinigung von Jod, dieses „bei möglichst niedriger Temperatur" zu sublimieren.

Luftdrucks übertreffen, so daß man nicht häufig bei einer Sublimation vom Sieden der Kristalle sprechen kann, es sei denn, daß man wie F. Krafft und seine Schüler das Vakuum des Kathodenlichts anwendet. Der Vorzug der Verdunstung vor dem Sieden besteht nun darin, daß infolge der langsameren Verflüchtigung eine reinlichere Trennung der Bestandteile eines Gemisches nach ihrer verschiedenen Flüchtigkeit stattfindet, als es bei dem schnellen, stürmischen Verlauf des Siedevorganges möglich ist. Durch Benutzung eines Fraktionieraufsatzes wird allerdings dieser dem Sieden anhaftende Nachteil aufgehoben, aber bei kleinen Substanzmengen und bei der Destillation leicht erstarrender Körper verbietet sich meistens der Gebrauch dieser Einrichtung, und beim Sieden von Kristallen ist es natürlich überhaupt ausgeschlossen, sie anzuwenden. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch gar nicht, — in den Fällen, wo es durch starke Herabsetzung des Luftdrucks möglich wäre — bei der Sublimation bis zum Sieden der Kristalle zu erhitzen, anstatt sie nur der Verdunstung zu unterwerfen. So sind die Aussichten, chemisch reines Zink zu gewinnen, zweifellos viel günstiger, wenn man es im Vakuum bei 184° verdunsten, als bei 545° sieden läßt.[1]) Allerdings setzt die übermäßig lange Versuchsdauer der Wahl sehr tief unter dem Siedepunkt liegender Temperaturen praktisch eine untere Grenze, so daß man ein Kompromiß schließen und eine Temperatur wählen wird, die zwischen dem Anfangspunkt merklicher Verdunstung und dem Siedepunkte liegt. Im Falle des Zinks verdunsten z. B. bei 184° erst in 1—2 Tagen einige Milligramme (Demarçay, a. a. O.), bei 220°—225° dagegen verflüchtigt sich bereits in 5 Stunden ca. 1 Centigramm (Krafft, a. a. O.).

[1]) Für die Destillation wies neben anderen Autoren Georg W. A. Kahlbaum auf den Nutzen der Anwendung niedriger Siedetemperaturen hin, die sich durch Herabsetzen des Druckes erreichen lassen. Er sah den Vorteil der Methode nicht etwa in einem größeren Abstand der Siedepunkte bei niedrigen Drucken — denn mit sinkendem Druck findet keineswegs immer ein Wachsen des Siedepunktsabstandes statt, — sondern darin, daß bei vermindertem Druck und verminderter Temperatur voraussichtlich die Lösungsfähigkeit kleiner ist. Dieses Argument trifft natürlich noch mehr für die Verdunstung zu. Vgl. Z. f. anorg. Ch. 29, 195 (1902).

Aus den angeführten zahlreichen Gründen muß man also — besonders für die Zwecke des wissenschaftlichen Laboratoriums — die Sublimation, im speziellen Fall ihre Anwendbarkeit vorausgesetzt, als die rationellste und eleganteste der genannten drei Reinigungsmethoden bezeichnen.[1]) Die Erklärung dafür, daß diese Thatsache zwar von den meisten Chemikern gekannt, aber praktisch nur selten ausgenutzt wird, ist wohl einerseits in dem Umstand zu suchen, daß der Sublimationsprozeß bisweilen ein wenig Geduld voraussetzt und andererseits vor allem darin, daß es bisher an einem allgemein brauchbaren, handlichen Sublimationsapparat — besonders auch für Sublimationen im Vakuum — vollkommen gefehlt hat.



Figur 1.

Ich habe mich nun bemüht, diese Lücke in der chemischen Apparatur auszufüllen, und bereits vor ca. 1 Jahre an anderer Stelle[2]) einen Vakuum-Sublimationsapparat[3]) vorgeschlagen (vgl. Fig. 1), der sich bei längerem Gebrauch gut bewährt hat; einige kleinere Änderungen, die sich inzwischen als zweckmäßig erwiesen haben, sowie einige praktische Winke

---

[1]) Ähnliche Anschauungen machte z. B. C. N. Riiber geltend, indem er ebenfalls einen Vakuum-Sublimationsapparat vorschlug: vergleiche Ber. 33, 1655 (1900). Dieser Apparat erwies sich für manche spezielle Zwecke recht geeignet, erfüllt aber keineswegs die Forderung, ein allgemein anwendbarer Laboratoriumsapparat für den täglichen Gebrauch zu sein. — Vergl. auch Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, allgemeiner Teil, IV. Aufl., S. 246 ff. (1906). Ferner: G. Oddo, Gazz. chim. 23, (1893), 2, 313, u. Ber. 26 (1893), R. 949. — C. Nicolaysen, Chem. Ztg. 25, 1031 (1901). — v. Skworzow, Zeitschr. f. ang. Chem. 20, 109 (1907).

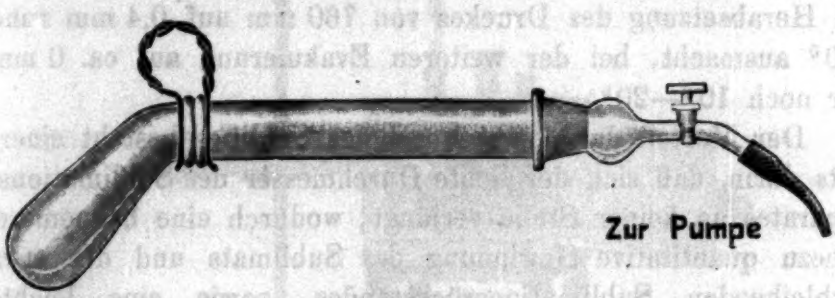
[2]) Chem.-Ztg. 1906, Nr. 100, S. 1250.

[3]) D. R.-Gebrauchmuster Nr. 295480, Chem.-Ztg. 1907, S. 63.

für die Benutzung des Apparates seien bei dem regen Interesse, das derselbe vielfach in der Fachwelt gefunden hat, im folgenden zugleich mit einer Reihe von Sublimationsversuchen mitgeteilt.

I. Die Apparatur.[1])

Zunächst wurde als Material für die Herstellung des Apparates statt des gewöhnlichen Thüringer Glases Jenaer Geräteglas gewählt, das sich bekanntlich durch eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen jähen Temperaturwechsel und gegen Angriffe chemischer Agentien, sowie durch einen etwas höheren Erweichungspunkt[2]) auszeichnet.



Figur 2.

Sodann wurde der Schliffverbindung zwischen dem birnförmigen Teil des Apparates und dem horizontalen Rohr eine andere, flanschartige Form erteilt, wie sie bei Vakuum-Exsikkatoren allgemein üblich ist. (Vgl. Fig. 2.) Eine zopfartig geflochtene Klammer aus Messingdraht dient dazu, die Birne auch ohne Vakuum am Rohr festzuhalten. Jedoch ist bei vorsichtigem Arbeiten der Gebrauch dieser Einrichtung entbehrlich. Wird der Schliff, der sehr sorgfältig hergestellt sein muß, mit Graphit[3]) eingerieben, was am besten und ein-

[1]) Zu beziehen von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin N. W. 40, Haidestraße 55—57.

[2]) Das Geräteglas besitzt bei 600° eine Zähigkeit, die dadurch definiert ist, daß ein Faden des Glases, in einem bestimmten Ofen über eine Strecke von etwa 50 mm auf die angegebene Temperatur erhitzt, bei einer Belastung von 1000 g für den Quadratmillimeter Querschnitt sich um 1 mm in der Minute verlängert. Die entsprechende Temperatur liegt für das gewöhnliche Thüringer Glas gegen 50°—70° niedriger. (Privat-Mitteilung der Firma Schott & Gen. in Jena).

[3]) Fett ist nicht verwendbar, da der Schliff miterhitzt wird.

fachsten durch Bestreichen mit einem mittelharten Bleistift geschieht, so läßt sich mittels einer gut ziehenden Wasserstrahlpumpe nach J. Wetzel leicht ein Minderdruck von 10—15 mm[1]), mittels einer mechanischen, zweistiefligen Pumpe[2]) ein solcher von ca. 0,4 mm. Quecksilber erreichen. Kathodenlicht-Vakuum anzuwenden, ist natürlich ohne besonderes Dichtungsmittel mit dem Apparate nicht möglich, und da er dem täglichen Gebrauch dienen soll, auch nicht zu empfehlen. Denn die experimentellen Schwierigkeiten — z. B. absolut schließende Dichtungen herzustellen, — machen das Verfahren, im höchsten praktisch erreichbaren Vakuum zu arbeiten, viel zu umständlich. Zudem beträgt die Siedepunktsabnahme, die bei Herabsetzung des Druckes von 760 mm auf 0,4 mm rund 200° ausmacht, bei der weiteren Evakuierung auf ca. 0 mm nur noch 10°—20°.

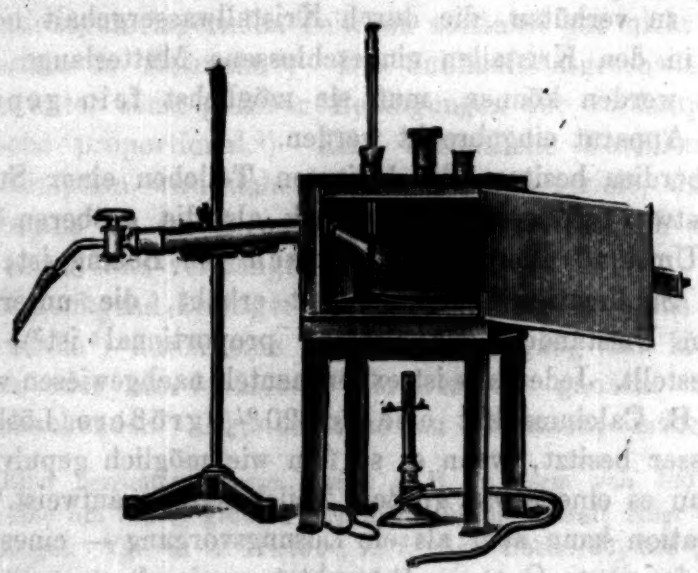
Der Vorteil der neuen Form des Schliffes besteht einerseits darin, daß sich der lichte Durchmesser des Sublimationsapparates an keiner Stelle verjüngt, wodurch eine bequemere, nahezu quantitative Gewinnung des Sublimats und des etwa verbleibenden Sublimationsrückstandes, sowie eine leichte Reinigung und Trocknung des Apparates gewährleistet wird, und andererseits darin, daß sich das Öffnen der Schliffstelle stets ohne Schwierigkeit vollzieht. Bei der früheren Form des Schliffes, der nach dem Einreiben mit Graphit sehr vollkommen dicht hielt, kam es bisweilen vor, daß er sich nach dem Erkalten festgezogen hatte und schwierig zu lösen war.

---

[1]) Vorausgesetzt, daß die zwischen Pumpe und Apparat übliche Vorlage kein Wasser enthält, denn im allgemeinen wird der Arbeitsraum wesentlich höher temperiert sein, als das zur Speisung der Pumpe dienende Leitungswasser; alsdann übersteigt die Tension des Wassers in der Vorlage die des Pumpenwassers beträchtlich und die Erreichung des Vakuum-Optimums im betreffenden Fall ist unmöglich. Ein Temperaturunterschied von 7°, wenn das Leitungswasser 11°, die Zimmerluft 18° besitzt, macht beispielsweise eine Druckdifferenz von mehr als 5 mm aus. Allerdings wird das Wasser in der Vorlage infolge seiner raschen Verdunstung unter Zimmertemperatur allmählich eine Abkühlung erfahren.

[2]) Ich bediente mich der englischen Geryk-Vakuumpumpe des hiesigen Instituts (Fleuß-Patent, Type C), deren Kolben in Öl gehen, unter Zwischenschaltung einer Vorlage in flüssiger Luft. Vgl. E. Fischer u. C. Harries, Ber. 35, 2158 (1902).

Um mit dem Apparate bei einer höheren Temperatur sublimieren zu können, als sie sich in einem gewöhnlichen Luftbade erreichen läßt, habe ich ein solches — d. h. einen aus Aluminiumblech und Asbestpappe verfertigten Trockenschrank — an seiner Bodenfläche mit einer runden, etwa 7 cm im Durchmesser haltenden Öffnung versehen und über dieser in ca. 1—2 cm Entfernung ein stärkeres Eisenblech (von etwa 1 mm Dicke) anbringen lassen, eine Einrichtung, die im Prinzip den Siedeblechen nach v. Babo und den Luftbädern nach Junghahn analog ist. (Vgl. Fig. 3.) Ohne daß die Flamme direkt



Figur 3.

den Sublimationsapparat berührt, kann man auf diese Weise leicht bis über 500°, also bis zu der Grenze, die durch den Erweichungspunkt des Glases gegeben ist, erhitzen, und schon bei Verwendung eines einfachen Bunsenbrenners steigt die Badtemperatur auf ca. 300°. Bei intensiver Feuerung ist es zweckmäßig, mehrere Asbest-Drahtnetze auf den Boden des Luftbades zu legen, um ein direktes Hineinschlagen der Flammen zu verhüten und die Hitze, ähnlich wie es in den Finkener-Türmen geschieht, gleichmäßig zu verteilen. Die Einstellung auf eine bestimmte Temperatur ist in einem derartigen Luftbade durch Regulierung des Brenners sehr genau zu erreichen — für länger dauernde Versuche mit Hilfe eines Thermo-Regulators. Die unten beschriebenen Sublimations-

versuche bewegten sich in den Grenzen zwischen 60° und 450°. Damit das Sublimationsgut in bezug auf etwaiges Schmelzen, Sieden, Schäumen usw. beobachtet werden kann, ohne daß die Tür des Luftbades geöffnet zu werden braucht, empfiehlt sich in der Wandung des letzteren ein Glimmerfenster.[1])

II. Die praktische Ausführung der Sublimation im allgemeinen.

1. Vorbereitungen zur Sublimation. Um ein Verknistern der Substanz infolge mechanischer Spannungserscheinungen zu verhüten, die durch Kristallwassergehalt oder die häufig in den Kristallen eingeschlossene Mutterlauge herbeigeführt werden können, muß sie möglichst fein gepulvert in den Apparat eingebracht werden.

Überdies besitzen die kleinsten Teilchen einer Substanz einen etwas größeren Dampfdruck als die gröberen.[2]) Ob dieser Umstand allerdings praktisch von Belang ist, indem er die Sublimationsgeschwindigkeit erhöht, die unter sonst gleichen Umständen der Tension proportional ist[3]), bleibe dahingestellt. Jedenfalls ist experimentell nachgewiesen worden, daß z. B. Calciumsulfat eine um 20% größere Löslichkeit in Wasser besitzt, wenn es so fein wie möglich gepulvert ist, als wenn es eine etwas größere Teilchengröße aufweist.[4]) Die Sublimation kann aber als ein Lösungsvorgang — eines festen Stoffes in einem Gase — betrachtet werden.[5])

---

[1]) In der Figur nicht gezeichnet.

[2]) Vgl. z. B. F. W. Küster, Lehrb. d. allg., phys. u. theor. Chem. 1906, S. 187.

[3]) Vgl. z. B. Henryk Arctowski, Z. f. anorg. Chem. 12, 416 (1896). Streng genommen gilt dies nur, wenn der Dampfdruck klein ist gegen den äußeren Luftdruck (siehe unten).

[4]) George A. Hulett, Z. f. phys. Chem. 37, 385 (1901) u. daselbst 47, 357 (1904.) Baryumsulfat besitzt sogar — möglichst fein zerrieben — eine um 80% größere Löslichkeit, als in kompakterer Form. Es handelt sich allerdings bei diesem Phänomen ausschließlich um sehr schwer lösliche Stoffe: Bei einer Löslichkeit von 2% und mehr kann die Teilchengröße außer acht bleiben. Vgl. auch W. Ostwald, der die fragliche Erscheinung zuerst feststellte (am Quecksilberoxyd), daselbst 34, 495 (1900).

[5]) Vgl. z. B. W. Nernst, theor. Chemie, 5. Aufl., 1907, S. 479; ferner H. Arctowski, a. a. O.

Durch feines Pulvern einer Substanz vergrößert man erheblich deren Oberfläche[1]), und daraus erklärt sich sowohl die Erhöhung der Lösungstension, wie die der analogen Sublimationsspannung. Für eine Beschleunigung der Sublimation kommt aber praktisch zweifellos weit mehr als die Größe der Oberfläche der einzelnen Teilchen, die Größe derjenigen Oberfläche in Frage, die der Verdampfung zugänglich ist. Denn da die einzelnen Stoffteilchen nicht allseitig der Verdampfung frei ausgesetzt sind, sondern sich zum großen Teil gegenseitig bedecken, so kommen die im Innern des aufgeschichteten Sublimationsguts lagernden Teilchen zunächst gar nicht für die Sublimation in Betracht.[2]) Die Sublimationsgeschwindigkeit ist aber unter sonst gleichen Bedingungen der verdampfenden Oberfläche proportional.[3]) Eine wesentliche Beschleunigung der Sublimation wird daher sicher dadurch erzielt, daß man die Substanz in der Birne möglichst ausbreitet und ev. mit zerstoßenem Glas vermengt.[4])

Bei genügend kräftiger Wärmezufuhr gibt sich das Sieden der Kristalle[5]) durch eine tanzende Bewegung der kleineren Teilchen oder ein lebhaftes Vibrieren der ganzen, oft zusammenbackenden[6]) Kristallmasse zu erkennen, indem sich

[1]) Eine bestimmte Masse besitzt z. B. in Form von 100 kleinen Kugeln eine um 364 % größere Oberfläche als in Gestalt einer einzigen großen Kugel. Vgl. G. A. Hulett, Z. f. phys. Chem. 37, 386 (1901).

[2]) Hierin beruht ein praktischer Unterschied zwischen der Sublimation eines festen Körpers und seiner Auflösung in einer Flüssigkeit; im letzteren Falle sind die Teilchen infolge ihres vom umgebenden Medium verhältnismäßig nur wenig verschiedenen spezifischen Gewichts leicht in Bewegung und schwebend zu erhalten, so daß sie sich allseitig mit ihrer Oberfläche an dem Lösungsvorgang beteiligen können.

[3]) Zwei mit Wasser bis zum Rand gefüllte Kristallisierschalen von 4 bezw. 5,6 cm Durchmesser wurden der Verdunstung bei Zimmertemperatur überlassen. Nach 13 Tagen hatte die kleinere Schale, in der das Wasser fast genau eine halb so große Oberfläche besaß, wie in der größeren Schale, um 19,9 g, die letztere dagegen um 40,2 g, also fast genau das Doppelte an Gewicht abgenommen.

[4]) Vgl. R. Naumann, Inaug.-Dissert., Berlin 1907, S. 16, 32 u. 45.

[5]) Diese Erscheinung wurde auch von F. Krafft bei der Vakuum-Sublimation beobachtet: vgl. Ber. 28, 2583 (1895), ferner von H. Arctowski, a. a. O. S. 419.

[6]) Diese Erscheinung, die angesichts der absoluten Trockenheit aller bei höherer Temperatur sublimierender Substanzen sehr auffallend er-

infolge des rapiden Verdampfens eine Dampfhülle um die Kristalle bildet. Um bei dieser dem Leidenfrostschen Phänomen analogen Erscheinung ein Hinüberstäuben fester Substanzteilchen in das horizontale Rohr des Apparates zu verhindern, genügt es, ein wenig Glaswolle im oberen Teil der Birne anzubringen. Empfehlenswerter aber ist es aus den oben angeführten Gründen, eine Sublimationstemperatur inne zu halten, die unter dem Siedepunkte liegt.

Um die Steighöhe der Gase und damit deren gegen die Schwerkraft zu leistende Arbeit zu vermindern und die Sublimation zu beschleunigen, dürfte es von Nutzen sein, die Birne möglichst in die horizontale Lage emporzudrehen. Denn nach den eingehenden, sich über einen Zeitraum von mehr als 30 Jahren erstreckenden Untersuchungen von F. Krafft und seinen Schülern ist die Siedetemperatur besonders hochmolekularer Stoffe im hohen Vakuum wesentlich abhängig von der Steighöhe ihrer Dämpfe, und daraus sich ableitende Gesichtspunkte werden auch bei der Verdunstung maßgebend sein müssen.

Einer besonderen Kühlvorrichtung bedarf der Sublimationsapparat bei der relativen Langsamkeit des Sublimationsvorganges im allgemeinen nicht. Selbst bei einem so flüchtigen Körper wie Jod genügt auch bei lebhafter Sublimation die Luftkühlung vollkommen, um praktisch alle vergasten Teile im horizontalen Rohr zu kondensieren.

Die Thermometerkugel muß sich im Luftbade möglichst in gleicher Höhe mit dem Sublimationsgut und recht nahe an der Birne befinden. In diesem Fall zeigt das Thermometer trotz der schlechten Wärmeleitung im Vakuum dieselbe Temperatur an, die ein in die Birne eingeführtes Thermometer

---

scheint, beruht auf teilweisem Schmelzen der Materie. Vgl. H. Arctowski, a. a. O., der ein Zusammenschweißen der Partikelchen gepulverten Quecksilberchlorids bei schwachem Erhitzen beschreibt, und besonders W. Spring, der experimentell nachweist, daß sich z. B. Platin und Kupfer in einigen Stunden bereits bei 400°, also ca. 1600° unterhalb der Schmelztemperatur des einen Metalls, fest zusammenschweißen lassen. Vgl. Z. f. phys. Chem. 15, 65 (1894): „Über die Zusammenschweißbarkeit der festen Körper." Weitere Literaturangaben: Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. 1907 (10. Aufl.), S. 329 ff.

zeigen würde. Ich überzeugte mich davon, indem ich an der oberen Wand der Birne ein Glasrohr ansetzen ließ, das durch ein Loch in der Decke des Luftbades senkrecht nach oben führte und mittels eines durchbohrten Gummistopfens ein Thermometer trug. Beim Vergleich des letzteren mit demjenigen im Luftbade zeigte sich ein Unterschied von mehreren Graden nur bei niedrigen Temperaturen; von etwa 200° an aufwärts, wo die Wärmestrahlung der Glaswände der Birne groß wurde, befanden sich beide Thermometer in vollkommener Übereinstimmung, vorausgesetzt, daß mit dem Ablesen derselben einige Zeit gewartet wurde. Wegen der starken Wärmeabsorption bei rapidem Verdampfen, besonders also beim Siedepunkt, wird allerdings doch eine große Temperaturdifferenz möglich sein. In diesem Falle, und wenn es sich um die Bestimmung des Siedepunktes handelt, müßte daher die Temperaturmessung mittels der beschriebenen Einrichtung im Innern der Birne stattfinden.

Sollte der Schliff infolge mangelhafter Anfertigung oder unachtsamer Behandlung undicht sein, so gelingt es leicht, diesen Übelstand zu beheben, wenn man die Schlifffläche mit einer Paste aus feinst gepulvertem und geschlämmtem Smirgel und Glycerin bestreicht und sie einige Zeit lang mit starkem Druck gegeneinander abreibt.

Eine wesentlich bessere Dichtung wird auch dadurch erzielt, daß die Schliffe, wie schon oben erwähnt, mit einem Bleistift eingerieben werden.

2. Fraktionierte Sublimation. Bisweilen gelangt ein Teil des Sublimats nicht bis in das horizontale Rohr des Apparates hinein, sondern setzt sich bereits an der oberen Decke der Birne an, deren Innenraum offenbar oben stets etwas niedriger temperiert ist, als unten am Boden. Die Substanzen zeigten in dieser Beziehung ein wesentlich verschiedenes Verhalten (vgl. Teil III dieser Arbeit). Stets zeichnete sich jedoch der Teil des Sublimats, der sich oben in der Birne gebildet hatte, infolge seiner viel langsameren Entstehung durch besonders schöne, oft für kristallographische Messungen geeignet erscheinende Kristallbildung und durch besondere Reinheit aus. Letzteres ist ohne weiteres verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß automatisch eine fraktionierte

Sublimation stattgefunden hat; das im Rohr angesetzte Sublimat, dem „Vorlauf“ der fraktionierten Destillation entsprechend, läßt sich als der „Vorflug“ bezeichnen, der oben an die Birne sublimierte Teil stellt als „Mittelflug“ die mittlere, meist reinste Fraktion dar und der Rückstand unten in der Birne bildet ev. den „Nachflug“, der nach Entfernung des vorher übergegangenen Sublimats für sich gewonnen wird. Infolge der neuen Form des Schliffes ist jede Stelle des Innenraumes der Birne mit einem gewöhnlichen Spatel bequem zugänglich, so daß die mechanische Trennung der mittleren Fraktion vom ev. unten in der Birne verbliebenen Rückstand ohne Schwierigkeit quantitativ gelingt. Aus diesem Grunde eignet sich der Apparat auch durchaus für die Sublimation allerkleinster Substanzmengen, also in ausgezeichneter Weise für die Gewinnung reinsten Materials für die Analyse oder die genaue Bestimmung physikalischer Konstanten, z. B. des Schmelzpunktes, auch wenn nur wenige Deci- oder Centigramme zur Verfügung stehen, und die Substanz unterhalb ihres Schmelz- oder Zersetzungspunktes nur eine sehr geringe Sublimationsspannung besitzt.

Ist eine fraktionierte Sublimation von vornherein beabsichtigt, so muß man das horizontale Rohr zunächst bis etwa zur Hälfte seiner Länge in das Luftbad einführen und in die normale Lage (wie sie Fig. 3 zeigt) erst dann bringen, wenn die zweite Fraktion aufgefangen werden soll. Man erhält so im Rohr zwei ganz von einander getrennte Sublimate, die mit einem Spatel von zwei verschiedenen Seiten aus jedes für sich bequem zu entfernen sind.

3. Sublimation größerer Substanzmengen. Einen ähnlichen Kunstgriff empfiehlt es sich anzuwenden, wenn es sich darum handelt, größere Substanzmengen zu sublimieren. Da sich einheitliche Substanzen im allgemeinen unmittelbar hinter dem Luftbad an einer räumlich eng begrenzten Stelle des horizontalen Rohres abzusetzen pflegen, so ist die Möglichkeit einer Verstopfung daselbst gegeben; befindet sich das Rohr aber im Anfange der Sublimation weit im Luftbade und zieht man es mit fortschreitender Sublimation allmählich immer weiter aus diesem heraus, so verteilt sich das Sublimat über

die ganze Länge des Rohres, und eine Verstopfung ist ausgeschlossen.

4. Sublimation leicht zersetzlicher Substanzen. Die Sublimation von Substanzen, die sich beim Erhitzen — oft unter gleichzeitigem Schmelzen — zersetzen, muß im allgemeinen bei einer Temperatur vorgenommen werden, die etwa 20°—30° unterhalb ihres „Zersetzungspunktes" liegt. Denn da dieser durch ziemlich rasches Erhitzen im Capillarröhrchen bestimmt zu werden pflegt, der Eintritt der sichtbaren Zersetzung aber nicht sowohl von der Intensität der Wärme, sondern auch meist von der Dauer ihrer Einwirkung abhängt, weil die Zersetzung wie jeder andere chemische Prozeß eine gewisse Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, also eine bestimmte Zeit beansprucht, so kann eine Substanz bei stundenlangem Erhitzen im Sublimationsapparat weit unter ihrem eigentlichen „Zersetzungspunkt" eine völlige Zersetzung erleiden.

Ein treffendes Beispiel hierfür bietet Tyrosin, das unter Zersetzung und lebhafter Gasentwicklung bei raschem Erhitzen bei 314°—318°, bei langsamem aber zwischen 290° und 295° schmilzt.[1]) Als ich dieselbe Substanz nun bei 280° zu sublimieren versuchte, trat nach einiger Zeit auch bereits bei dieser Temperatur, also ca. 36° unterhalb ihres eigentlichen „Zersetzungspunktes", unter starkem Schäumen Zersetzung ein. Außerdem ist nicht außer Acht zu lassen, daß schon geringe Verunreinigungen den Zersetzungspunkt einer schon an sich leicht zersetzlichen Substanz — wohl durch katalytische Beeinflussung (siehe oben) — noch weiter stark herabdrücken.

Um derartige Stoffe dennoch zu sublimieren, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen: nämlich entweder eine Temperatur wählen, die, wie oben angegeben, weit unter dem Zersetzungspunkt liegt, — in diesem Falle wird die Zeitdauer der Sublimation oft recht beträchtlich sein — oder aber bis dicht auf die Zersetzungstemperatur erhitzen, aber dann dergestalt, daß die Substanz dieser Temperatur nur ganz kurze Zeit ausgesetzt wird. Für die Ausübung dieser Methode ist ein Sublimationsapparat notwendig, der während des Ganges des Prozesses gestattet, das Sublimationsgut in den Heizraum

[1]) Vgl. E. Fischer, Ber. 32, 3641 (1899).

nach und nach einzutragen, in dem Maße, wie es sich aus ihm verflüchtigt. Die der Sublimation unterliegende Substanz befindet sich dann während des allergrößten Teils der Operation auf Zimmertemperatur — da entweder vor oder hinter dem Heizraum — und dieser selbst ist stets nur mit ganz winzigen Partikelchen der Substanz beschickt. Über einen solchen Apparat werde ich demnächst näheres mitteilen.

III. Spezielle Sublimationsversuche.

A. Allgemeine Bemerkungen: 1. Sublimationsgeschwindigkeit.

Bei den unten mitgeteilten Sublimationsbeispielen handelte es sich, wie fast stets bei dieser Reinigungsmethode nach den oben gemachten Darlegungen, im allgemeinen nicht um das Phänomen des Siedens, sondern um das des Verdunstens. Die Verdunstung ist nun ein physikalischer Vorgang, dem — theoretisch betrachtet — alle flüssigen, wie festen Stoffe bei jeder Temperatur[1]) (oberhalb des absoluten Nullpunktes)[2]) — denn die Kurven der relativen Flüchtigkeiten nähern sich asymptotisch der Temperaturaxe — unterworfen sind, so daß eigentlich alle festen Körper sublimierbar sein müßten.[3])

---

[1]) Daß feste Substanzen einen gewissen Dampfdruck, also Sublimationsfähigkeit, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen besitzen, stellten z. B. bezüglich des Jods neuerdings W. Nernst und R. Naumann (vgl. des letzteren Inaug.-Dissert, Berlin 1907) fest, indem sie diesen Körper im Gasstrom zum Zweck der Tensionsbestimmung bei $-40°$ sublimierten.

[2]) Das früher oft angestellte Suchen nach einer unteren Verdampfungsgrenze ist mit den neueren Anschauungen unvereinbar, nach denen diese Grenze nur der absolute Nullpunkt sein kann. Vgl. z. B. H. Arctowski, Z. f. anorg. Chem. VII, S. 171 (1894). Ein klassisches Beispiel bildet z. B. der rote Phosphor, von dem Hittorf angab (Pogg. Ann. 126, 201 [1865]), daß er „unterhalb 260° nicht flüchtig" sei und „von da an Dämpfe von stetig wachsender Dichte und Spannung" gibt. Dies widerlegte H. Arctowski, indem er zeigte, daß roter Phosphor bereits bei 100° in schönen Kristallen sublimiert (14—16 mm Druck). Vgl. Z. f. anorg. Chem. 12, 225 (1896).

[3]) Soweit sie nicht einen allzu großen Zersetzungs- oder Dissociationsdruck besitzen. Die logische Forderung, daß alle festen Substanzen sublimierbar sein müßten, findet ihr vollkommenes Analogon in der bekannten Tatsache, daß es keine absolut unlöslichen Stoffe gibt.

Da nun die Tatsachen mit dieser logischen Forderung anscheinend — in Wirklichkeit aber nur scheinbar — in Widerspruch stehen[1]), so kommt es bei der Beurteilung einer Substanz bezüglich ihres Sublimationsvermögens einzig und allein auf die Sublimationsgeschwindigkeit an. Denn nur diese ist bei verschiedenen Stoffen — unter sonst ganz gleichen Verhältnissen der Temperatur, des Druckes, der Oberfläche, der Wärmezufuhr usw. verschieden, nämlich abhängig von physikalischen Konstanten der Substanz: ihrer Sublimationswärme und ihres Dampfdruckes, der seinerseits bei einem und demselben Stoff — abgesehen von dessen Korngröße[2]) — nur von der Temperatur abhängt. Praktisch wird man infolgedessen nur dann von der Sublimierbarkeit eines Körpers sprechen können, wenn unterhalb seines Schmelzpunktes unter günstigen Bedingungen die Verflüchtigung wahrnehmbarer, also im allgemeinen wägbarer Mengen in absehbarer Zeit erfolgt. Da aber diese Definition sehr dehnbare Begriffe enthält, — die Wägbarkeitsgrenze mit der Feinheit der Wage hinausgerückt wird, und die „wahrnehmbare" Menge der Beobachtungsschärfe des betreffenden Chemikers umgekehrt proportional, die abgewartete Zeit seiner Geduld direkt proportional sein dürfte —, so sind Angaben über die Sublimationsfähigkeit einer Substanz nur dann von praktischem Wert, wenn die Geschwindigkeit des Vorganges definiert d. h. hinzugefügt ist, wie viel von einer gegebenen Substanzmenge unter den bestimmten Bedingungen innerhalb eines gewissen Zeitraums sublimiert. Diese zwingende Forderung erfüllen aber bisher die wenigsten Literaturangaben, vielmehr finden sich häufig Mitteilungen, als ob die betreffende Substanz eine ganz bestimmte „Sublimationstemperatur" besitze. So besagt z. B. eine Angabe, daß Hydrochinon bei 159° sublimiere. Berechtigung hat ein solcher Vermerk nur, wenn es sich

[1]) Nach F. Krafft sind z. B. die eigentlichen Kohlenhydrate, wie Traubenzucker, im Gegensatz zu den entsprechenden mehrwertigen Alkoholen, selbst im höchsten praktisch erreichbaren Vakuum nicht im mindesten flüchtig. Vgl. Ber. 28, 2583 (1895). — Der Gedanke liegt nahe, daß der Grund für diese auffallende Erscheinung in einer besonders starken Association der festen Traubenzucker-Moleküle zu suchen ist.

[2]) Vgl. oben.

um den Siedepunkt[1]) handelt. In allen übrigen Fällen kommt als charakterisierendes Kennzeichen einer Substanz ein „Sublimationspunkt" ebensowenig in Frage, wie etwa beim Wasser eine bestimmte Verdunstungstemperatur, wenn nichts über die Verdunstungsgeschwindigkeit ausgesagt wird. In der am Schluß dieser Arbeit gegebenen Tabelle findet sich daher neben der Angabe der übrigen Bedingungen vor allem auch die Versuchsdauer angeführt, woraus die Sublimationsgeschwindigkeit zu entnehmen ist.

Aus den entwickelten Gründen ist oft ebenso inkorrekt die häufig zu findende, das Gegenstück bildende Literaturangabe, eine Substanz sei „nicht unzersetzt" oder „nur im Vakuum unzersetzt" flüchtig, während doch in der Regel nur die Verflüchtigungsgeschwindigkeit eines derartigen Stoffes unterhalb seiner Zersetzungstemperatur sehr gering sein wird. So ist es z. B. falsch, daß Thebain[2]) nicht flüchtig, und Indigotin nur im Vakuum ohne Zersetzung sublimierbar sei. Bezüglich des ersteren vgl. die experimentelle Widerlegung der Angabe durch Versuch Nr. 42 in der unten aufgeführten Tabelle, bezüglich des letzteren sei darauf hingewiesen, daß ein Körper, der bei einer bestimmten Temperatur im Vakuum unzersetzt sublimiert, dies bei derselben Temperatur auch unter jedem beliebigen anderen Druck tut, da die Dampfspannung eines Stoffes allein eine Funktion der Temperatur und unabhängig vom Luftdruck ist. Im Gegenteil wird häufig der Fall eintreten, daß eine Substanz im Vakuum nicht unzersetzt sich verflüchtigt, wohl aber unter Druck. Dieses Verhalten werden alle leicht dissoziierenden Körper zeigen, bei denen durch den Zerfall eine Volumvergrößerung ihres Dampfes stattfindet.[3])

Wenn also die Anwesenheit eines indifferenten Gases,

---

[1]) So sind wohl die in der Abhandlung von F. Krafft und H. Weilandt angegebenen „Sublimationstemperaturen im Vakuum des Kathodenlichts" zu verstehen. Vgl. Ber. 29, 2240 (1896).

[2]) Ann. Chem. 153, 62 (1870).

[3]) Vgl. z. B. die Sublimation bezw. Destillation von Phosphorpentasulfid einerseits im Vakuum, andererseits bei gewöhnlichem Druck: A. Stock, Ber. 41, 561—562 (1908). Ferner W. Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chem., S. 241 (1904).

z. B. der Luft, im Prinzip die Sublimation nicht verringert, vielmehr in einem abgeschlossenen Raum von bestimmter Größe genau die gleiche Menge Substanz verdampft unter dem Druck einer Atmosphäre wie im Vakuum[1]) — sonst gleiche Verhältnisse vorausgesetzt —, so beeinflußt doch der äußere Druck sekundär in hohem Maße die Sublimationsgeschwindigkeit, indem er die Diffusion des gesättigten Dampfes von der Oberfläche des festen Körpers hinweg ganz erheblich verlangsamt. Nach J. Stefan[2]) ist nämlich die Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten[3]) proportional dem Logarithmus eines Bruches, dessen Zähler der Luftdruck, dessen Nenner der um die Spannkraft des Dampfes verminderte Luftdruck ist. Also:

$$V = \text{Konst.} \log \frac{p}{p - p'}$$

oder

$$V = \text{Konst.} \log p - \log (p - p').$$

Dieser Gleichung zufolge, die man sich am besten durch Zeichnen zweier Kurven — die eine für die Verdampfungsgeschwindigkeit bei konstanter Tension und wechselndem Luftdruck, die andere umgekehrt für die Verdampfungsgeschwindigkeit bei konstantem Luftdruck und wechselnder Tension — veranschaulicht, wächst die Verdampfungsgeschwindigkeit rascher mit der Temperatur als das Maximum des Dampfdrucks, und zwar wesentlich rascher dann, wenn p' nur wenig kleiner ist als p, also in der Nähe des Siedepunktes. In der Tat wird $V = \infty$, wenn $p' = p$ ist, d. h. die Substanz siedet. Ist dagegen p' klein gegen p, so wird angenähert:

$$V = \text{Konst.} \frac{p'}{p},$$

und mithin ist die Verdampfungsgeschwindigkeit direkt pro-

[1]) „Nach dem Daltonschen Gesetz ist die Sublimationsspannung, d. h. der Partialdruck, unter welchem ein vergaster fester Stoff in einem Gase sich befindet, mit welchem er keine neuen Verbindungen eingeht, in maximo ebenso groß, wie wenn die Sublimation im Vakuum stattfände:“ W. Nernst, Theor. Chem., 5. Aufl., 1907, S. 470.

[2]) Ber. der k. k. Akad. zu Wien [2], 68, 385 (1873): J. Stefan, Versuche über die Verdampfung. Vgl. auch H. Arctowski, Z. f. anorg. Chem. 12, 427 (1896).

[3]) Also wohl auch von festen Stoffen.

portional dem Dampfdruck, — was Dalton für ein allgemein gültiges Gesetz hielt —, und umgekehrt proportional dem Luftdruck. Es sei noch bemerkt, daß die Konstante unter sonst gleichen Verhältnissen ca. 4 mal so groß ist, wenn die Verdampfung in Wasserstoff hinein stattfindet, als in Luft hinein.[1]) Es liegt hier offenbar dasselbe Gesetz zugrunde, nach welchem sich die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase durch poröse Scheidewände hindurch umgekehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln aus ihren Molekulargewichten.[2])

Existiert ein und dieselbe Substanz in verschiedenen Modifikationen[3]), so unterscheidet sich diejenige Form, welche den größeren Dampfdruck — d. h. ceteris paribus die größere Sublimationsgeschwindigkeit — besitzt, ganz allgemein auf Grund bekannter physikalisch-chemischer Gesetze auch durch folgende Eigenschaften von der anderen, weniger flüchtigen Form:

1. Sie bildet sich bei rascher Abkühlung der Dämpfe eher.[4])

2. Sie zeigt sich — bisweilen nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen[5]) — unbeständiger, da sie sich im metastabilen Zustand befindet; unter Umständen geht sie daher freiwillig in die andere Form über.

3. Sie ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich.

4. Es kann von ihr eine gesteigerte chemische Reaktionsfähigkeit erwartet werden, da sie unter Wärmeaufnahme aus der anderen Form entstanden ist und daher größere Arbeit zu leisten vermag.[6])

---

[1]) Über einen sehr lehrreichen Vorlesungsversuch hierüber siehe Wied. Ann. 27, 479 (1886).

[2]) „Grahamsches Diffusionsgesetz". Es wurde von R. Bunsen geprüft (vgl. dessen „Gasometrische Methoden") und nicht genau zutreffend gefunden.

[3]) Wie z. B. Schwefel, Arsen, Quecksilbersulfid usw. Eine weitere Aufzählung polymorpher Substanzen, auch organ. Natur, findet sich im Lehrbuch der theor. Chem. von Nernst, V. Aufl., S. 95.

[4]) Gesetz vom ersten Auftreten der unbeständigeren Form.

[5]) So ist z. B. prismatischer Schwefel unter 98° unbeständig und verwandelt sich in oktaedrischen; oktaedrischer Schwefel ist über 98° unbeständig und verwandelt sich in prismatischen.

[6]) Häufig wird die flüchtigere Modifikation auch schon deshalb chemisch aktiver sein, weil ihre Moleküle aus weniger großen Atomkomplexen bestehen.

Es ist ersichtlich, daß besonders der letzte Punkt von erheblicher praktischer Bedeutung sein kann. Ein treffendes Beispiel bietet der Phosphor in seiner gelben und roten Modifikation, bei deren Verwandlung ineinander ca. 4 Cal. frei bezw. gebunden werden. Bei der Beschreibung der Sublimation von Phosphorpentoxyd komme ich auf dieses Thema zurück.

2. **Die Sublimationsdauer.** Da die Sublimationsgeschwindigkeit unter gewissen Bedingungen der Verdunstungsoberfläche proportional ist, letztere aber im Laufe der Sublimation immer kleiner und schließlich unendlich klein wird, muß auch die Sublimationsgeschwindigkeit am Ende unendlich klein sein. Die Zeitdauer, die dazu nötig ist, eine gegebene Substanzmenge völlig zu verflüchtigen, ist also unverhältnismäßig groß. Ich habe daher die Sublimation im allgemeinen stets unterbrochen, lange bevor dieser Punkt erreicht war, und dann die übergegangene Menge der Substanz und die Zeitdauer (meist 1—2 Stunden) notiert. Es empfahl sich dies Verfahren auch deshalb, weil sich der Zeitpunkt, wo nichts mehr sublimiert, oft schwer bestimmen läßt, nämlich stets dann, wenn ein nichtflüchtiger Sublimationsrückstand hinterbleibt.

3. **Charakter der Sublimation.** Die im folgenden aufgeführten Sublimationen sind fast durchweg solche im eigentlichen Sinne, die entsprechend der oben gegebenen Definition nach dem Schema verlaufen: fest → gasförmig → fest, d. h. die Temperatur, bei der die Verflüchtigungsgeschwindigkeit festgestellt wurde, lag nicht blos unter dem Siedepunkt, sondern auch unterhalb des Schmelzpunkts der betreffenden Substanz.[1])

4. **Selbst-Fraktionierung.** Bezüglich der oben beschriebenen automatischen fraktionierten Sublimation verhielten sich die untersuchten Substanzen sehr verschieden. Während in einzelnen Fällen — z. B. bei Sublimation Nr. 40 (Morphin)[2]) — der weitaus größte Teil des Sublimats sich oben in der Birne ansetzte und fast gar nichts im horizontalen Rohr, war

[1]) Ausnahmen bilden die Versuche Nr. 2, 23, 24, 25b, 43 und 44 (siehe unten).

[2]) Vgl. unten die Tabelle.

umgekehrt in anderen Fällen — z. B. bei Sublimation Nr. 52 (Sulfonal)[1]) — die Birne oben fast völlig frei von Sublimat, und dieses hatte sich dann weit ins Rohr hinein begeben. Diese auffallende Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Stoffe dürften folgende Betrachtungen erklären. Im allgemeinen wird der Dampf einer sublimierenden Substanz um so eher geneigt sein, sich nahe seinem Ursprungsort wieder an einer nur wenig kühleren Stelle zu kondensieren, je weiter die betreffende Sublimationstemperatur vom Siedepunkte[2]) entfernt ist, d. h. je geringer die Sublimationsgeschwindigkeit ist. Denn bei rascher Verflüchtigung befinden sich die Dämpfe in so schneller Bewegung, daß eine kleine Temperaturdifferenz an irgend einer Stelle ihres Weges zeitlich nicht ausreicht, um eine zur Kondensation genügende Abkühlung zu bewirken. Zudem werden rasch bewegte Dämpfe als Wärmeüberträger bald einen Temperaturausgleich in der Birne herbeiführen. Eine entscheidende Rolle in der berührten Frage spielt auch zweifellos folgender Punkt: verläuft die Tensionskurve der fraglichen Substanz steil, d. h. wächst ihr Dampfdruck rasch mit der Temperatur, so wird schon eine geringe Temperaturerniedrigung die Tension der Dämpfe stark herabsetzen und daher ausreichen, um ihre Kondensation zu veranlassen; zeigt dagegen die Tensionskurve flachen Verlauf, so werden die Dämpfe der Substanz eher eine geringe Abkühlung vertragen, ohne sich zu verdichten, und daher bis ins horizontale Rohr wandern. Schließlich werden hierbei auch Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit, die ihrerseits u. a. von der inneren Reibung und dem Molekulargewicht der Substanz im Dampfzustande abhängt, als Erklärung heranzuziehen sein. — Praktisch ist übrigens, wie oben mitgeteilt, die Abscheidung des Sublimats schon in der Birne nicht von Nachteil, sondern im Gegenteil von großem Nutzen.

[1]) Vgl. unten die Tabelle.

[2]) Von diesem selbst ist in den folgenden Ausführungen abgesehen. Denn befindet sich das Sublimationsgut auf seinem Siedepunkt, so setzt sich schon deswegen kein Sublimat oben in der Birne an, weil hier eine höhere Temperatur herrschen wird als unten, wo infolge der Wärmeabsorption durch die siedende Substanz die Temperatur nicht über deren Siedepunkt steigen kann. Die Decke der Birne wird sich also in solchen Fällen im Zustande der Überhitzung befinden.

5. Nachweis von Verunreinigungen. Daß sich das Sublimationsverfahren häufig als Mittel bewährt, nicht bloß chemisch reine Substanzen darzustellen, sondern auch Verunreinigungen in Rohprodukten oder sogar in angeblich reinen Körpern festzustellen, erhellt besonders aus den Beispielen Nr. 2 (Zinkstaub), 16 (α-Naphtochinon), 20 (Phenanthrenchinon), 33 (Cystin), 34 (Glycinanhydrid), 40 (Morphin) und 51 (Saccharin). Infolge der Langsamkeit des Sublimationsprozesses tritt eine reinliche Scheidung eines Gemisches ein, selbst wenn die Flüchtigkeit seiner Komponenten nur sehr geringe Verschiedenheit aufweist. Bei der Sublimation eines Gemisches von Brenzcatechin, 3-Nitro- und 4-Nitrobrenzcatechin bildet z. B. jeder Bestandteil im horizontalen Rohr des Apparates eine wohl abgegrenzte Zone: am weitesten entfernt vom Luftbade setzt sich das rötlichgelbe 3-Nitrobrenzcatechin ab, dann folgt rein weißes Brenzcatechin, und daran schließt sich — ev. größtenteils oben in der Birne befindlich — der gelb gefärbte 4-Nitrokörper an, so daß mechanisch eine fast quantitative Trennung der einzelnen Bestandteile des Gemisches möglich ist. Bei nochmaliger Sublimation jedes Körpers für sich resultieren dann analysenreine Produkte. Ähnliche Erfolge wurden auch bei der Reinigung von rohem Hydrochinon erzielt, wo sich ebenfalls 3 Zonen (von Chinon, Chinhydron und Hydrochinon) bildeten, bei der Sublimation von Zink, wo sich Arsen getrennt absetzte, und in vielen anderen Fällen[1]), die ich weiter unten im einzelnen beschreibe.

6. Schmelzpunkte der sublimierten Substanzen. Diese erwiesen sich z. T. als höher, wie in der Literatur angegeben, was teils der größeren Reinheit und spez. Trockenheit der Substanzen, teils dem Umstande zuzuschreiben ist, daß stets korrigierte und mit abgekürztem Thermometer bestimmte Schmelzpunkte vermerkt sind. Es wurden die Bestimmungen in einem Schmelzpunktskolben nach J. Thiele[2])

---

[1]) Georg W. A. Kahlbaum beschreibt in ähnlicher Weise, wie es ihm gelungen sei, bei der Verflüchtigung von Goldresten und -Rückständen im Vakuum Kupfer, Silber und Gold „in von einander deutlich getrennten Beschlägen" zu erhalten. Vgl. Z. f. anorg. Chem. 29, 195 (1902).

[2]) Ber. 40, 996 (1907). Der Apparat war von der Firma Bleckmann

meist mit einem aus 7 Instrumenten bestehenden und von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Thermometersatz von Geissler, Bonn, möglichst sorgfältig ausgeführt.

7. Der Dampfdruck kleinster Teilchen. Die bereits erwähnte Regel, daß die Tension kleinster Teilchen größer ist als die der größeren, kann häufig bei der Sublimation beobachtet werden. Es bildet sich nämlich oft rings um größere sublimierte Kristalle im horizontalen Rohr ein freier Hof aus, in dessen weiterer Entfernung erst wieder der gleichmäßige Beschlag aus kleinsten Kristallen sich fortsetzt, eine Erscheinung, die an einem Beschlag aus feinen Flüssigkeitströpfchen noch leichter eintritt und schon oft beschrieben wurde.[1]) Eine bekannte ähnliche Erscheinung zeigt sich beim Umkristallisieren in dem „Auffressen kleinerer Kristalle durch größere in der Mutterlauge.[2])

8. Bildung eines zunächst flüssigen Sublimats. Zuweilen machte ich bei Sublimationen die Beobachtung, daß das Sublimat zunächst in Form feiner Flüssigkeitströpfchen, die erst ganz allmählich erstarrten, erschien, obwohl die Verflüchtigungstemperatur zweifellos unterhalb des Schmelzpunkts der betreffenden Substanz lag. War doch das Sublimationsgut unten in der Birne, also an der weitaus heißesten Stelle des ganzen Apparates ungeschmolzen, und die Flüssigkeitströpfchen befanden sich in dem fast völlig kalten horizontalen Rohr. Ich war zuerst geneigt, tiefer schmelzende und leichter flüchtige Verunreinigungen anzunehmen. Dagegen sprach aber der im Capillarröhrchen bestimmte Schmelzpunkt, der bei demjenigen der reinen Substanz lag. Den wahren Grund der auffallenden Erscheinung, die ich beim Zinkstaub (siehe Nr. 2 meiner unten beschriebenen Sublimationsversuche) und besonders beim Codein (Nr. 41) wahrnahm, gibt das Gesetz von dem

---

und Burger (Berlin N. 24) aus Jenaer Therm.-Glas 59 III (Borosilicatglas) und nach einem Vorschlage von Prof. O. Diels mit längerem Hals (ca. 20 cm) angefertigt. So bewährte sich der Kolben gut.

[1]) Vgl. darüber W. Ostwald, Grundriß der allg. Chem., III. Aufl., S. 153 u. 269.

[2]) Literatur hierüber siehe Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Phys. 1907, III, S. 486.

ersten Auftreten der unbeständigeren Form.[1]) Die Flüssigkeitströpfchen befanden sich also im labilen Gleichgewicht: sie waren unterkühlt, und man muß sich hüten, aus dem Auftreten eines flüssigen Sublimats aus einer festen Substanz voreilig Schlüsse auf deren Unreinheit zu ziehen.

9. Einteilung der sublimierten Substanzen. Um die allgemeine Anwendbarkeit der Sublimationsmethode zu beweisen[2]), ferner Sublimationsgeschwindigkeiten unter verschiedenen Bedingungen und an verschiedenen Substanzen festzustellen, und schließlich die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Apparatur für organische und anorganische, für leicht und schwer flüchtige Substanzen und für hohe und niedere Temperaturen deutlich zu machen, habe ich Sublimations-Beispiele aus möglichst vielen verschiedenen Körperklassen ausgewählt und im experimentellen Teil beschrieben; nämlich:

aus der anorganischen Chemie die Elemente Jod und Zink; die Verbindungen Phosphorpentoxyd, Quecksilberchlorid und Quecksilbersulfid;

aus der organischen Chemie

die Kohlenwasserstoffe: Naphtalin, Anthracen, Fluoren und Diphenyl;

die Phenole: Hydrochinon, Brenzcatechin, 3- und 4-Nitrobrenzcatechin;

die Chinone: p-Benzochinon, Chloranil, α-Naphtochinon, Anthrachinon, 2-Methylanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon und Phenanthrenchinon;

die Farbstoffe: Alizarin und Indigo;

von Aldehyden: 2,4-Dinitrobenzaldehyd;

die Säuren (bezw. deren Anhydride): Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, 2,4-Dinitrobenzoesäure und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure;

---

[1]) Vergl. W. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chem., 2. Aufl., 1904, S. 218, S. 268, wo die in Rede stehende Erscheinung eingehend bei der Sublimation von Schwefel im Vakuum beschrieben wird, und S. 363.

[2]) Bei einigen Körpern ist die Sublimationsfähigkeit noch nicht beschrieben oder geradezu im Abrede gestellt worden, bei vielen Substanzen wurde bisher weder die Vakuum-Sublimation ausgeführt, noch ein Anhaltspunkt für die Sublimationsgeschwindigkeit gegeben.

die Aminosäuren: Valin, Leucin, Phenylalanin, Serin, Tyrosin und Cystin;

die Diketopiperazine: Glycinanhydrid, Serinanhydrid und Glycylvalinanhydrid;

die Purinkörper: Theobromin und Thein;

die Alkaloide: Morphin, Codein, Thebain, Papaverin, Narcotin und Chinin;

die Riechstoffe: Vanillin, Cumarin und Coniferin;

aus der Camphergruppe: Campher;

von physiologisch wichtigen Körpern: Aspirin, Saccharin, Sulfonal und Veronal.

B. Bemerkungen zu den Sublimationen im einzelnen.

(Vgl. dazu die tabellarische Übersicht am Schluß der Arbeit.)

1. Jod.

Die Sublimationsgeschwindigkeit war bei 100° fast 30 mal größer als bei 60°. Dagegen verhalten sich die bzw. Dampfdrucke nur etwa wie 10:1, da die Tension des Jods bei 100° ca. 45 mm[1]), bei 60° ca. 5 mm Quecksilber beträgt. Diese scheinbare Unstimmigkeit erklärt sich wohl einerseits daraus, daß im allgemeinen die Verdampfungsgeschwindigkeit rascher mit der Temperatur wächst als das Maximum des Dampfdrucks, und zwar besonders in der Nähe des Siedepunktes (vgl. oben), andererseits daraus, daß in dem einen Falle ein Verdunsten, im anderen ein Sieden stattfand. In dem Versuch bei 60° hatte sich infolgedessen aus den oben angeführten Gründen ein Teil des verflüchtigten Jods an den etwas kälteren Stellen der Birne wieder kondensiert, was in diesem Falle nicht mit gewogen wurde. — Zur Reinigung von Jod für analytische Zwecke, wobei es mit Jodkalium und beim Wiederholen des Prozesses mit Calciumoxyd verrieben zu werden pflegt[2]), dürfte es sich empfehlen, eine möglichst niedrige Sublimationstemperatur zu wählen. Das sublimierte Jod bestand aus großen, wohl ausgebildeten, rhombischen Kristallen.

---

[1]) Nach Ramsay u. Young bei 102,15°: 50 mm, nach Arctowski bei 56: 3,7 mm. Vgl. Journ. of the Chem. Soc. 49, 458 (1886), bezw. Z. f. anorg. Chem. 12, 427 (1896).

[2]) Vgl. Cl. Winkler, Maßanalyse. 2. Aufl., S. 91 (1898).

Der von J. Hertkorn[1]) vorgeschlagene, speziell zum Sublimieren größerer Jodmengen bestimmte Sublimationsapparat ist aus emailliertem Eisenblech angefertigt und bedarf einer komplizierten Wasserkühlung und einer umständlichen Dichtung durch Quecksilber, geschmolzenes Paraffin oder Gips. Der Apparat, der auch wohl nur für Arbeiten im größeren Maßstabe berechnet ist, erscheint also weder bequem in der Handhabung, noch erlaubt er ein sauberes Arbeiten. Er ähnelt übrigens der schon früher von Landolt vorgeschlagenen Sublimiervorrichtung, die aus dem damals noch verhältnismäßig wohlfeilen Platinblech angefertigt wurde.[2]) — Daß Jod selbst bei — 40° noch eine meßbare Tension besitzt, ist schon erwähnt worden. — Die alte Hypothese eines Heliotropismus bezüglich der Sublimationsrichtung glaubte in neuerer Zeit P. N. Raikow u. a. für das Jod als zutreffend gefunden zu haben[3]), was aber von anderer Seite als irrig erwiesen wurde. Das Licht beeinflußt nicht den Dampfdruck einer festen Substanz, also auch nicht die Sublimationsrichtung. Vgl. unten beim Campher.

2. Zinkstaub.

Der Ammoniakgehalt[4]) des Zinkstaubs (Kahlbaum) machte sich beim Öffnen des Apparates durch den Geruch, der Arsengehalt durch einen schwarzen, spiegelnden Beschlag, der schon bei etwa 350° auftrat, bemerkbar. Da sich das Arsen also viel früher verflüchtigte als das in hellgrauen, glitzernden Kriställchen sublimierende Zink und sich an — vom Luftbade aus — entfernteren Stellen des horizontalen Rohres absetzte, so war eine mechanische Trennung recht gut möglich. Außerdem erwies sich das sublimierte Zink als praktisch frei von Eisen, das in der Birne zurückblieb.[5])

Bei der innegehaltenen Sublimationstemperatur blieb der Zinkstaub ungeschmolzen, oben in der Birne waren aber wasserhelle Tropfen von geschmolzenem Zink zu bemerken. — Die Wertbestimmung nach der von Fresenius angegebenen gasometrischen Methode[6]) ergab für das ursprüngliche Produkt im Mittel 79,35%, für das sublimierte 87,5% metallisches Zink. Also war anscheinend während der Sublimation eine geringe

---

[1]) Chem.-Ztg. 1892, 795. [2]) Ber. 18, 57 (1885).

[3]) Chem.-Ztg. 1902, 1030.

[4]) Vgl. R. Kempf, Ber. 38, 3973 (1905).

[5]) Über Darstellung absolut reinen Zinks vgl. F. Mylius und O. Fromm, Z. f. anorg. Chem. 9, 144 (1895).

[6]) Vgl. z. B. L. Gattermann, die Praxis des organischen Chemikers.

Oxydation durch den wenigen noch vorhandenen Luftsauerstoff eingetreten, immerhin aber der Gehalt an wirksamem Zink um ca. 8% gestiegen.

Analysenzahlen: A. Kahlbaumsches Zink:

0,1127 g gaben 32,7 ccm H bei 18° und 768,2 mm = 0,00276 g H = 79,3% der theoretisch möglichen Menge.

0,1170 g gaben 34,0 ccm H bei 18° und 769,1 mm = 0,00287 g H = 79,4% der theoretisch möglichen Menge.

B. Sublimiertes Zink:

0,1085 g gaben 34,6 ccm H bei 18° und 769,1 mm = 0,00292 g H = 87,2% der theoretisch möglichen Menge.

0,1385 g gaben 44,7 ccm H bei 19° und 769,1 mm = 0,00376 g H = 87,8% der theoretisch möglichen Menge.

Jedenfalls dürfte die Sublimation des käufl. Zinkstaubs eine weit durchgreifendere Reinigung desselben herbeiführen, als die Destillation. Bei dem schnellen Verlauf des Destillationsvorganges, und weil sich die Anwendung von Fraktionieraufsätzen verbietet, bleibt den fortgeführten Dämpfen, die infolge ihres lebhaften Entweichens mechanisch oder im überhitzten Zustande viele Verunreinigungen enthalten, keine Zeit, sich in die flüchtigeren und weniger flüchtigen Anteile zu scheiden, ein Vorgang, der dagegen bei der langsamen Sublimation stets eintritt. — Zink siedet bei gewöhnlichem Druck bei 950°, im Vakuum des Kathodenlichts bei 545°.[1]) — Die Destillation bzw. Sublimation einer mit Zinkstaub innig vermischten organischen Substanz unter Minderdruck wurde ebenfalls ausgeführt und auf diese Weise das betreffende Reduktionsprodukt erhalten. Hierüber wird später berichtet werden. Ein ähnliches Verfahren wandte vor einiger Zeit St. v. Niementowski mit Erfolg an.[2])

3. Phosphorpentoxyd.

Phosphorpentoxyd (Kahlbaum) lieferte beim Erhitzen zwischen 180° und 250° ein Sublimat von prachtvoll ausgebildeten, diamantenglänzenden Kristallen, die wahrscheinlich — eine Analyse wurde bisher nicht ausgeführt — die kristalli-

[1]) F. Krafft, a. a. O.

[2]) Ber. 40, 4292 (1907).

nische Modifikation[1]) des reinen Pentoxyds darstellen. Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. O. Diels wird bei der Gewinnung von Kohlensuboxyd, die bei ca. 150° und 0,3 mm Druck stattfindet[2]), ebenfalls stets ein schön kristallinisches, anorganisches Sublimat an den Wänden des Fraktionierkolbens beobachtet. Hieraus geht offenbar hervor, daß sich Phosphorpentoxyd selbst bei 150° merklich verflüchtigt (bei 0,3 mm Druck). — Es ist interessant, die Wandlung der Anschauungen über die Flüchtigkeit dieses Körpers, wie sie sich im Lauf der Zeit vollzogen hat, zu verfolgen. In frühester Zeit nahm man an, Phosphorsäureanhydrid verflüchtige sich selbst bei Weißglut nicht. H. Davy schrieb dann im Jahre 1819 dem Phosporpentoxyd zu, daß es bei einer der Weißglühhitze naheliegenden Temperatur flüchtig sei.[3]) Lautemann korrigierte diese Angabe 41 Jahre später dahin, daß die Verbindung schon beim Erhitzen „durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe" in einem Reagenzröhrchen sublimiere.[4]) P. Hautefeuille und A. Perrey stellten endlich 1884 fest, daß drei verschiedene Modifikationen des Anhydrids, eine kristallisierte, eine amorphpulvrige und eine amorphglasige existieren, von denen die erste bereits bei 250° unter gewöhnlichem Druck siedet, während die beiden anderen erst bei Rotglut merklich flüchtig sind und sich dabei in die kristallisierte Form umwandeln.[5]) Durch Sublimation gewonnenes kristallisiertes Phosphorpentoxyd hatte übrigens schon 1872 R. Weber auf der 45. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Leipzig vorgezeigt, aber anscheinend nicht näher untersucht.[6]) Im Jahre 1893 lehrten fast gleichzeitig R. Threlfall[7]) und W. A. Shenstone[8]) die Reindarstellung von Phosphorpentoxyd durch Sublimation bzw. Destillation des käuflichen Produkts über erhitzten Platinasbest bzw. Platinschwamm im Sauerstoff-

[1]) Vgl. Graham-Otto (A. Michaelis), Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., IV 2, S. 1522 (1889).

[2]) Vgl. Ber. 40, 359 (1907).

[3]) Ann. chem. phys., II. Serie, 10, 218 (1819).

[4]) Ann. Chem. 113, 240 (1860).

[5]) Compt. rend. 99, 33 (1884).

[6]) A. Pinner, Ber. 5, 804 (1872).

[7]) Phil. Mag. 35, 14 (1893). (Vgl. Centralbl. 1893, I, S. 292).

[8]) Mit C. R. Beck: Journ. chem. soc. 63, 475 (1893).

strom. Schließlich seien die im folgenden Jahre veröffentlichten Versuche von H. Biltz erwähnt, aus denen hervorgeht, daß Phosphorpentoxyd beim Erhitzen in einem indifferenten Gasstrom bereits bei 150° — allerdings nur in Spuren — sublimiert.[1]) Hiermit wird also die bei der Kohlensuboxyddarstellung gemachte Beobachtung bestätigt. — Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, daß sublimiertes, also kristallisiertes Phosphorpentoxyd auch chemisch sehr viel reactionsfähiger sein dürfte als amorphes. Dies geht z. B. schon daraus hervor, daß mit Wasser ersteres sofort eine klare Lösung ergibt, während letzteres gallertartige Klumpen bildet, die der Lösung beträchtliche Zeit widerstehen.[2]) Der für manche Reaktionen mit Phosphorpentoxyd nach den Literaturangaben notwendige auffallend große Überschuß an letzterem dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das käufliche Produkt meistens an der kristallisierten Modifikation sehr arm ist. So erhielt ich z. B. durch Sublimation eines Kahlbaumschen Präparates bei ca. 200° und ca. 1 mm Druck nur etwa 14% Ausbeute an kristallisiertem Anhydrid (vgl. Nr. 3b unten in der Tabelle), und der Sublimationsrückstand stellte eine gelbliche, gesinterte, in Wasser schwer lösliche Masse dar, die offenbar zum größten Teile aus der amorphen Modifikation bestand. Die Verhältnisse scheinen beim Phosphorpentoxyd bezüglich der Flüchtigkeit, der chemischen Reaktionsfähigkeit und der Umwandelbarkeit der beiden Formen ineinander ganz ähnlich zu liegen wie beim Phosphor selbst, dessen gelbe metastabile[3]) Modifikation dem kristallisierten Pentoxyd, dessen rote stabile Modifikation dem amorphen Pentoxyd ent-

[1]) Ber. 27, 1257 (1894).

[2]) Graham-Otto, a. a. O. Hier findet sich auch die Beobachtung von Hautefeuille und Perrey (a. a. O.) erwähnt, daß glasiges Phosphorpentoxyd beim Erstarren aus dem Schmelzfluß ein durchsichtiges Glas bildet, das beim weiteren Abkühlen infolge ungleicher Kontraktion Risse bekommt und dadurch das Glasgefäß gefährdet. In der Tat erlitt mein Sublimationsapparat, mit dem ich im ganzen einige 100 Sublimationen ausgeführt hatte, gerade beim Phosphorpentoxyd infolge dieser Eigentümlichkeit der glasigen Modifikation einen Bruch.

[3]) Über das Anwendungsgebiet der Ausdrücke: stabil, metastabil und labil vgl. z. B. A. F. Holleman, Lehrb. d. anorg. Chem., (5. Aufl.) 1907, S. 102.

spricht. Daß die weit flüchtigere, unter Wärmeabsorption entstehende Form des Pentoxyds auch viel reaktionsfähiger sein muß, folgt schon a priori aus den Gesetzen der Thermodynamik, da sie ja Energie in Form von Wärme aufgespeichert enthält. Die Analogie mit den verschiedenen Formen des Phosphors geht so weit, daß bei beiden Stoffen die rasche Umwandlung der metastabilen Modifikation in die stabile bei der gleichen Temperatur (250°—300°) erfolgt, so daß man fast von einem Pentoxyd des gelben, und einem Pentoxyd des roten Phosphors sprechen kann. Jedenfalls aber läßt sich allein aus dem experimentellen Befund, daß kristallisiertes Phosphorpentoxyd flüchtiger ist als amorphes, der Schluß ziehen, daß jenes sich bei der raschen Abkühlung der Dämpfe auch zuerst bildet und daß es leichter löslich, unbeständiger und reaktionsfähiger ist als dieses.[1])

Nach den Untersuchungen von Hautefeuille und Perrey beträgt die Wärmetönung bei der Umwandlung eines Grammmoleküls des kristallisierten Phosphorpentoxyds in das amorphe nicht weniger als 6,6 Cal.[2]), während beim Übergang eines Grammatoms des gelben Phosphors in den roten ca. 4 Cal. frei werden.[3])

4. Quecksilberchlorid.

Bereits bei 60°, wo der Dampfdruck des Chlorids nur 0,0003 mm beträgt[4]), also erst den 10. Teil der Tension von Eis bei — 50°[5]), machte sich eine Beschlagbildung im Rohre bemerkbar. Bei 150° schien ein schwaches Tanzen einzelner kleiner Teilchen der Substanz darauf hinzudeuten, daß mit der eingehaltenen Temperatur der Siedepunkt erreicht war. In der Tat findet sich eine Literaturangabe, wonach Quecksilberchlorid bei 150° schon eine Sublimationsspannung von 2,37 mm be-

[1]) Vgl. den vorhergehenden Abschnitt: Sublimationsgeschwindigkeit.
[2]) A. a. O.
[3]) Nach H. Giran, Compt. rend. 136, 677 (1903).
[4]) E. Wiedemann, K. Stelzner u. G. Niederschulte, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 3, 159 (1905). Vgl. Centralbl. 1905, I, 1491.
[5]) Nach Marvin. Vgl. Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 1, 287 (1903) und 3, 391 (1905).

sitzt.[1]) Sein Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt bei 307°, unter einem Druck von 23,8 mm bei 200°[2]) —

Es dürfte übrigens keine Schwierigkeit haben, das Chlorid durch direkte Sublimation eines Gemisches von Quecksilbersulfat und Kochsalz analog der technischen Bereitung in dem Apparate darzustellen.

Faraday machte zuerst die Beobachtung, daß Quecksilberchlorid bereits bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck sublimiert — allerdings nur so langsam, daß in einem Zeitraum von 4 Jahren (1826—1830) erst winzige Kriställchen sublimiert waren.[3]) Mit verfeinerter Apparatur (Wasserkühlung) bestätigte später H. Arctowski die Flüchtigkeit des Körpers schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Versuch, der nur 10 Tage dauerte und ebenfalls bei gewöhnlichem Druck vorgenommen wurde. Bei 60° genügten bereits 6 Stunden, um die Verflüchtigung merklicher Mengen herbeizuführen.[4])

5. Quecksilbersulfid.

Es wurde gefälltes Quecksilbersulfid der Sublimation unterworfen, und beim Erhitzen im luftverdünnten Raum zunächst (etwa bei 200°) das Sublimieren großer Mengen Schwefel festgestellt, der also dem Produkt beigemengt war. Nach dem Extrahieren des Sulfids mittels Schwefelkohlenstoff im Soxhlet sublimierte dann bei der angegebenen Temperatur (400°) reines Quecksilbersulfid, von dem sich 1,26 g oben in der Birne, das übrige (5,20 g) im Rohr befand. Die sublimierte Substanz zeigte schon bei oberflächlicher Schätzung ein weit höheres spezifisches Gewicht als das angewandte Material, trotzdem schien sie weder kristallinische Struktur aufzuweisen, noch besaß sie die Farbe des Zinnobers; vielmehr war sie rein schwarz und wandelte sich erst beim Reiben in einem Achatmörser in ein schönes Rot um. Offenbar lag hier eine zuerst von

---

[1]) E. Wiedemann . . ., a. a. O.

[2]) E. Wiedemann . . ., a. a. O.

[3]) Experimental Res. 212; Royal Inst., 1830.

[4]) Z. f. anorg. Chem. 7, 167 (1894). Hier finden sich die Sublimationsgeschwindigkeiten des Quecksilberchlorids unter bestimmten Verhältnissen bei Temperaturen zwischen 56° und 125° angegeben.

W. Spring[1]) beschriebene dritte Modifikation des Quecksilbersulfids vor, die schon unter verhältnismäßig geringem Druck in Zinnober übergeht, während sich das gefällte Quecksilbersulfid selbst unter den höchsten, praktisch erreichbaren Drucken nicht in Zinnober umwandeln läßt. Der Grund hierfür liegt nach den Untersuchungen des genannten Autors darin, daß das spez. Gewicht des Sulfides amorph (gefällt): 7,5, amorph (sublimiert): 8,04, kristallisiert (Zinnober): 8,2 beträgt, denn hieraus läßt sich berechnen, daß ein Druck von ca. 35000 Atmosphären nötig ist, um das Volumen des gefällten Produktes und des Zinnobers auf das gleiche Maß zu bringen, daß aber nur einige hundert Atmosphären (= 25 kg pro qmm) nötig sind, um denselben Effekt bei der sublimierten Modifikation zu erreichen. Die häufig in Lehrbüchern zu findende Angabe, daß bei der Sublimation von Quecksilbersulfid Zinnober entsteht, muß also dahin präzisiert werden, daß die Sublimation unter Druck und langsam erfolgen muß, wenn die Bildung von Zinnober erstrebt wird. Bei der Vakuumsublimation, wie der vorliegende Fall beweist, oder bei der Sublimation im Strome eines indifferenten Gases, wie es W. Spring beschreibt, entsteht eine unbeständigere schwarze Zwischenform.

In der Mitteilung von F. Damm und F. Krafft:[2]) „Im Vakuum liegt die Sublimationstemperatur des Zinnobers bei 400°“ ist wohl der Siedepunkt gemeint, da nach meinen Beobachtungen Quecksilbersulfid schon unterhalb 400° selbst bei 12 mm Druck in beträchtlichem Maße sublimiert. Andererseits ist allerdings zu berücksichtigen, daß Zinnober als die beständigere Form einen kleineren Dampfdruck besitzen, also weniger flüchtig sein wird als die amorphen Modifikationen des Quecksilbersulfids.

6. Naphtalin.

Wie beim Jod wurde auch hier eine Siedesublimation und eine Verdunstungssublimation ausgeführt, da die Tension

[1]) Z. f. anorg. Chem. 7, 372 (1894).

[2]) Ber. 40, 4777 (1907). Die Verf. beschreiben an dieser Stelle noch eine Reihe anderer interessanter und praktisch wichtiger Sublimationen, z. B. die quantitative Trennung von Quecksilber und Blei, und von Arsen und Antimon durch fraktionierte Sublimation der betreffenden Sulfide.

des Naphtalins bei 70° 3,95 mm beträgt[1]), und der eine Versuch (a) bei geringerem, der andere (b) bei höherem Druck ausgeführt wurde. In letzterem Falle wurde — bei ca. 19fachem Druck — ca. $^1/_{10}$ der Menge erhalten, die im ersteren Falle übersublimierte. Bei der Sublimation war nichts oben gegen die Birne sublimiert, beim Versuch befand sich 0,27 g im Rohr, 0,11 g oben in der Birne. — Bei Atmosphärendruck siedet Naphtalin bei 218°.[2])

7. Anthracen.

Es wurde eine Versuchsreihe bei 190°, 150°, 125° und 100° mit „gereinigtem Anthracen" (Kahlbaum), das grünlichgelb gefärbt war und beim Zerreiben im Mörser heftigen Pyridingeruch verbreitete, ausgeführt, um zu beweisen, daß die Reinigung bei tiefen Temperaturen und langsamer Verdunstung gründlicher ist als bei hohen Temperaturen und rascher Verflüchtigung. Im ersten Versuch (bei 190°—200°) vibrierte die ganze Masse lebhaft in der Birne hin und her, es war also der Siedepunkt erreicht. Das Sublimat war schön kristallisiert, aber noch stark gelb gefärbt. Schon beim zweiten Versuch (bei 150°—160°) besaß ein kleiner Teil des Sublimats eine reinweiße Farbe; aber eine merklich reinere, fast weiße Substanz wurde erst gewonnen, als die Sublimationstemperatur auf 100°—105° herabgesetzt, und mithin die Verflüchtigungsgeschwindigkeit sehr klein war. In 1 Stunde gingen nur 0,03 g über. — Bei Atmosphärendruck siedet Anthracen bei 351°[3]), im Vakuum des Kathodenlichts „sublimiert es bei 103°—104° so rasch, als die gleiche Menge einer Flüssigkeit destilliert sein würde."[4]) — M. Berthelot, der zuerst Anthracen sublimierte und zwar bei gewöhnlichem Druck durch Verdunstung in einer tubulierten Retorte, gibt ausdrücklich an, daß man es nicht bis zum Sieden erhitzen darf, sondern ungefähr beim Schmelzpunkt eine „behutsame" Sublimation (sublimation ménagée) ausführen muß, wenn man ein rein weißes Produkt

[1]) Allen, Journ. of the Chem. Soc. 77, 412 (1900).
[2]) Crafts, Bull. soc. chim. 39, 282.
[3]) Schweitzer, Ann. Chem. 264, 195 (1891).
[4]) F. Krafft und H. Weilandt: Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts; Ber. 29, 2240 (1896).

mit schöner violetter Fluoreszenz erhalten will.[1]) Durch Umkristallisation ist die hartnäckig anhaftende gelbe Farbe kaum zum Verschwinden zu bringen.

8. Fluoren.

Bereits bei 70° zeigte sich der erste Anflug eines Beschlages im Rohr. 0,73 g der angegebenen Menge (vgl. unten die Tabelle) des schön kristallisierten Sublimats befand sich oben in der Birne, das übrige im Rohr. — Siedepunkt bei Atmosphärendruck: 293°—295°.[2])

9. Diphenyl.

Beim ersten Versuch (a) hatten sich 0,42 g der dünnen, anscheinend rhombischen, glitzernden Blättchen im Rohr, die restierenden 0,20 g oben in der Birne angesetzt. Der zweite Versuch (b) wurde mit einem graubraunen Rohprodukt oberhalb des Schmelzpunktes angestellt und lieferte mit über 97% Ausbeute ebenfalls ein rein weißes, aus glasglänzenden Lamellen bestehendes Sublimat. — Siedepunkt des Diphenyls bei gewöhnlichem Druck: 254°.[3])

10. Hydrochinon.

Bei dem mit a parallel gehenden Versuch b mischte ich zur Vergrößerung der Oberfläche des Sublimationsgutes und zur Erzielung einer besseren Wärmeleitung etwa 20 g Kupferdrehspäne der Substanz bei, erzielte aber keine größere Sublimationsgeschwindigkeit. Bemerkenswert ist, daß sich winzige Mengen Chinon, die durch Spuren von Kupferoxyd entstanden waren, deutlich im Rohr erkennen ließen. — Bei quantitativ zu Ende geführten Sublimationen von dunkelgrau gefärbtem Rohhydrochinon[4]) belief sich die Ausbeute an dem schneeweißen, chemisch reinen Sublimat auf mehr als 98%. — Während sich in der Literatur eine Angabe findet, daß Hydrochinon „bereits 10° unterhalb seines Schmelzpunkts"

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris, 2. Sèrie, 8, 233 (1867).
[2]) Fittig, Schmitz, Ann. Chem. 193, 134 (1878).
[3]) Schultz, Ann. Chem. 174, 205 (1874).
[4]) Vgl. Kempf, Ber. 39, 3721 (1906).

sublimiere[1]), konnte ich unter den angegebenen Bedingungen einen Beginn stärkerer Sublimation schon bei 100° beobachten.

11.—13. Brenzkatechin und seine Mononitroderivate.

Wie oben erwähnt, gelingt es, aus einem Gemisch der drei Substanzen die einzelnen Bestandteile durch Sublimation quantitativ zu sondern. — Siedepunkt des Brenzkatechins bei Atmosphärendruck: 240°—245°. Wie gewöhnlich zeigt sich auch hier die o-Nitroverbindung weit flüchtiger als die p-Nitroverbindung. (Vgl. z. B. die größere Flüchtigkeit des o-Nitrophenols im Vergleich zum p-Nitrophenol).

14. p-Benzochinon.

Das Sublimat bestand aus schönen goldgelben Nadeln. Der Beginn einer merklichen Sublimation liegt nicht viel über Zimmertemperatur.

Wie gering oft die Verluste bei derartigen Sublimationen sind, erhellt aus folgenden Versuchen, die mit rohem, dunkelbraunem, direkt aus Benzol durch elektrochemische Oxydation erhaltenem Chinon angestellt wurden: Von 10 g ließen sich 9,51 g (= 95%), von 1 g 0,96 g (= 96%) absolut reine Substanz zurückgewinnen.

15. Chloranil.

Von der angegebenen Menge des Sublimats (vgl. unten die Tabelle) befanden sich 0,46 g im Rohr, 0,74 g oben in der Birne. Da die Substanz bei Atmosphärendruck unzersetzt sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, wurde der Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Capillarröhrchen bestimmt.[2])

16. α-Naphtochinon.

Ausgangsmaterial war ein Kahlbaumsches z. T. aus gelben, z. T. aus schwärzlichen Kristallbrocken bestehendes Präparat. Anfänglich sublimierten weiße Kristalle, die sich als Naphtalin erwiesen und sich im Laufe der Sublimation

---

[1]) O. Hesse, Ann. Chem. 200, 242 (1880); Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern bei gewöhnlichem Druck.

[2]) Vgl. Graebe, Ann. Chem. 263, 19 (1891).

auch aus dem horizontalen Rohr völlig verflüchtigten. Das sublimierte Chinon war mithin völlig rein von dieser Verunreinigung, die also nicht blos nachgewiesen, sondern auch zugleich quantitativ entfernt wurde. Wie hier, so zeigten sich allgemein die Kohlenwasserstoffe flüchtiger als die zugehörigen Chinone, entsprechend ihren weit niedrigeren Schmelzpunkten. 0,29 g des Sublimats befand sich im Rohr, das übrige oben in der Birne (vgl. die Tabelle).

17. Anthrachinon.

Der Beginn eines Beschlages im Rohr ließ sich bei ca. 140° beobachten. Bei 200° war ein leichtes Tanzen der Kristalle, bei 205° ein lebhaftes Vibrieren der ganzen Masse bemerklich. Beim ersten Versuch (a) befand sich 1,72 g oben in der Birne, beim zweiten Versuch (b) nur 0,82 g. — Bei gewöhnlichem Druck siedet die Substanz bei 379°—381° (korr.)[1])

18. 2-Methyl-anthrachinon.

Es wurde ein Rohprodukt der badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., sublimiert. 0,10 g hatte sich im Rohr, 0,81 g oben in der Birne in Form von prachtvollen hellgelben Nadeln angesetzt.[2])

19. Erythro-oxy-anthrachinon.

Bereits bei 80° zeigte sich Sublimat im Rohr. Es befand sich als gelboranges Kristallpulver zu 0,16 g im Rohr, zu 0,13 g oben in der Birne.[2])

20. Phenanthrenchinon.

Als flüchtigere Verunreinigung des aus Phenanthren mittels Natriumbichromat hergestellten Produktes sublimierte im Anfange ein wenig Phenanthren in rein weißen Kristallen. Von dem Chinon befand sich 0,30 g in schön rubinroten Kristallen oben in der Birne, 0,45 g in orangeroten Kristallen im Rohr.[2]) — Bei gewöhnlichem Druck destilliert Phenanthrenchinon unzersetzt oberhalb 360°.

---

[1]) Recklinghausen, Ber. 26, 1515 (1893).

[2]) Vgl. unten die Tabelle.

21. Alizarin.

Während der Sublimation zeigte sich die Birne deutlich von grünlichem Dampf erfüllt, der etwa der Farbe des Chlors ähnelte. Am Schluß des Prozesses befanden sich oben in der Birne eine große Menge breiter, langer, dunkelroter Nadeln oder Prismen, die beim Erkalten heller wurden. In der angegebenen Menge sublimierter Substanz ist dieser Teil des Sublimats nicht mit einbegriffen. — Nach F. Krafft sublimiert Alizarin im Vakuum des Kathodenlichts bei 153°.[1]) Durch Sublimation bei noch niedrigeren Temperaturen ist auch der Nachweis und die quantitative Bestimmung von Alizarin neben Flavopurpurin und Anthrapurpurin möglich.[2]) — Bei gewöhnlichem Druck siedet Alizarin bei 430°.[3])

22. Indigo.

Angewendet wurde „Indigotin puriss." von Merck. Die rote Farbe des Indigodampfes war in der Birne deutlich zu beobachten. Das Sublimat bestand z. T. aus büschelförmig gruppierten Nadeln von rotem Oberflächenglanz. Beim Versuch wog der äußerst voluminöse, anscheinend aus überaus lockerer Kohle bestehende Sublimationsrückstand 0,16 g. Beim zw ten Versuch (b) hatte sich 0,23 g im Rohr, 0,22 g oben in der Birne angesetzt. — Die erste Sublimation von Indigoblau bei vermindertem Druck (30—40 mm) führte Sommaruga aus.[4]) F. Krafft[5]) gelang die Sublimation des Indigos im Vakuum des Kathodenlichts „gut und ohne Zersetzung erst mit einem sehr sorgfältig gereinigtem Präparate" und zwar bei 156°—158°.

23. 2,4-Dinitrobenzaldehyd.[6])

Unterhalb des Schmelzpunktes sublimierte nur äußerst wenig. Als dann auf 150°—155° erhitzt wurde, ging ein hell-

---

[1]) A. a. O., S. 2241.
[2]) Schunck, Roemer, Ber. 13, 42 (1880).
[3]) Recklinghausen, Ber. 26, 1515 (1893).
[4]) Ann. Chem. 195, 305 (1879).
[5]) F. Krafft u. H. Weilandt, a. a. O., S. 2242.
[6]) Dargestellt nach F. Sachs u. R. Kempf, Ber. 35, 1224 (1902).

gelbes Öl über, das erst später kristallinisch erstarrte. Der Vorgang ist mithin als Verdunstungsdestillation zu bezeichnen.

24. Maleïnsäureanhydrid.[1])

Durch Sublimation eines Gemisches von Maleïnsäure und überschüssigem Phosphorpentoxyd wird direkt das reine Anhydrid erhalten[2]), das in glasklaren, diamantenglänzenden Kristallen erscheint. Die Ausbeute des Versuches b beträgt 92% der Theorie. Da die Umwandlung des Anhydrids in die Säure durch einfaches Lösen desselben in Wasser und Eindampfen zur Trockene quantitativ erfolgt, ist mit dem Sublimationsverfahren eine rationelle Reinigungsmethode für Maleïnsäure und für sich ähnlich verhaltende Säuren gegeben. Der Schmelzpunkt einer so gereinigten Maleïnsäure lag bei 130°—130,5° (abgekürztes Thermometer). — Maleïnsäureanhydrid siedet bei 14 mm Druck bei 82°.[3])

25. Bernsteinsäureanhydrid.

Die Darstellung dieses Anhydrids aus der zugehörigen Säure nach derselben Methode wie bei der Maleïnsäure verlief nicht so glatt, da die Sublimation bei 100° nur sehr langsam verläuft, bei ca. 135° aber bereits eine geringe Verkohlung eintritt. — Das Anhydrid siedet bei 15 mm Druck bei 139°.[4])

26. 2,4-Dinitrobenzoësäure.

Die elektrochemisch aus 2,4-Dinitrotoluol[5]) dargestellte Säure sublimierte in z. T. prachtvoll ausgebildeten Kristallen von ganz schwach gelblicher Farbe und großem Lichtbrechungsvermögen. Ungefähr die Hälfte befand sich oben in der Birne, die andere Hälfte im Rohr.

27. 2,4,6-Trinitrobenzoësäure.

Diese ebenfalls durch elektrochemische Oxydation aus dem zugehörigen Toluol[6]) hergestellte Säure erlitt bei der inne-

---

[1]) Vgl. R Kempf, Ber. 39, 3722 (1906).
[2]) Vgl. auch Tanatar, Journ russ. chem. Ges. 22, 312 (1890).
[3]) R. Anschütz, Ber. 12, 2281 (1879).
[4]) Krafft u. Nördlinger, Ber. 22, 816 (1889).
[5]) F. Sachs u. R. Kempf, Ber. 35, 2711 (1902).
[6]) a. a. O., S. 2712.

gehaltenen Temperatur eine teilweise Zersetzung.[1]) Immerhin waren oben in der Birne wundervoll ausgebildete, fast rein weiße Prismen ansublimiert, die bei 204° unter Schäumen schmolzen, also aus Trinitrobenzoësäure bestanden.

28. i-Valin[2])
(α-Amino-iso-valeriansäure).

Der Beginn einer Beschlagbildung im horizontalen Rohr des Apparates machte sich bereits bei 180° bemerklich. Die Substanz[3]) verflüchtigte sich, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen, und zwar setzte sich das gesamte Sublimat im Rohr an. Die Ausbeute betrug über 98%, so daß eine Anhydridbildung unter Wasserabspaltung — wenn überhaupt — höchstens nur in ganz beschränktem Maße stattgefunden haben kann. — v. Gorup-Besanez beschrieb zuerst die Sublimierbarkeit des Valins und gab an, daß es in dicht verfilzten, gelblichen Nadeln und Flocken, aber unter anscheinend partieller Zersetzung sublimiere.[4]) Clark und Fittig[5]), Schlebusch[6]), Schmidt und Sachtleben[7]) und Lipp[8]) bestätigten die Sublimationsfähigkeit des Valins. Aber weder findet sich irgendwo eine Angabe über die Sublimationsgeschwindigkeit, noch scheint bisher die Sublimation bei Minderdruck ausgeführt worden zu sein. Nach den Untersuchungen E. Fischers tritt beim Schmelzen (ca. 300°) von i-Valin im offenen Gefäß über freier Flamme eine teilweise Wasserabspaltung ein, und es sublimiert ein Gemisch von i-Valinanhydrid und i-Valin, worauf sich eine Darstellungsweise des ersteren gründen läßt.[9]) Auch d-Valin sublimiert

[1]) Diese beim Schmelzpunkt (210°) quantitativ erfolgende Spaltung in Kohlendioxyd und Trinitrobenzol bildet ein Patent der Chem. Fabrik Griesheim zur Darstellung des letzteren Körpers. Vgl. D. R. P. 77353. (Frdl. IV, 34.)

[2]) Benennung nach Emil Fischer, Ber. 39, 2321 (1906).

[3]) Dargestellt nach Max D. Slimmer, Ber. 35, 401 (1902).

[4]) Ann. Chem. 98, 19 (1856).

[5]) Daselbst 139, 208 (1866).

[6]) Daselbst 141, 327 (1867).

[7]) Daselbst 193, 106 (1878).

[8]) Daselbst 205, 20 (1880).

[9]) Emil Fischer u. J. Schenkel, Ann. Chem. 354, 12 (1907).

beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sehr stark und zersetzt sich dabei teilweise unter Anhydridbildung.[1])

29. i-Leucin
(α-Amino-iso-butyl-essigsäure).

Das nach Emil Fischer[2]) dargestellte Produkt ergab als Sublimat eine schneeweiße, kompakte, aus mikroskopisch feinen Blättchen bestehende Masse. Bei 220° (Luftbad) deutete ein lebhaftes Tanzen der Substanz in der Birne an, daß sie sich im Sieden befand.

A. Pinner und A. Spilker gaben an, daß Leucin beim Erhitzen im offenen Röhrchen bei 210°—220° unter Bildung weißer Nebel verdampft und sich vollkommen verflüchtigt, ohne zu schmelzen.[3]) Der Schmelzpunkt des reinen Leucins variiert sehr nach der Schnelligkeit des Erhitzens, weil dabei gleichzeitig unter Gasentwicklung Zersetzung eintritt. Für das sublimierte Produkt fand ich den Schmelzp. bei 274°. Pinner und Spilker[4]) gaben 270° an, F. Ehrlich[5]) beobachtete 289° bis 290°, und E. Fischer[6]) fand 293°—295° (korr.), gibt aber an, daß die Substanz bei langsamem Erhitzen niedriger schmilzt.

Da sich das sublimierte Produkt in ganz schwach angesäuertem Wasser glatt löste, dürfte eine nennenswerte Bildung von Leucinanhydrid (Leucinimid) nicht eingetreten sein.[7])

30. i-Phenylalanin
(β-Phenyl-α-aminopropionsäure).

Oben in der Birne setzten sich rein weiße, aus feinen Nädelchen bestehende Kristallwarzen an (0,06 g in $2^1/_2$ Stunden) — vielleicht das Laktimid der Aminosäure —, im Rohr dagegen eine gelbe, z. T. ölige Substanz. Der Sublimationsrückstand war schwach braun gefärbt. Offenbar war eine

---

[1]) Ber. 39, 2325 (1907).

[2]) Ber. 33, 2370 ff. (1900). Vgl. auch E. Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., VII. Aufl., S. 86 (1905).

[3]) Ber. 22, 685 (1889). [4]) A. a. O.

[5]) Ber. 37, 1838 (1904). [6]) Ber. 33, 2373 (1900).

[7]) Ber. 38, 609 (1905) u. 39, 559 (1906), wo die Schwerlöslichkeit dieses ältesten Repräsentanten der 2,5-Diketopiperazine beschrieben ist.

teilweise Zersetzung eingetreten, worauf auch das Auftreten eines eigentümlichen Geruches schließen ließ. — E. Erlenmeyer und A. Lipp gaben an, daß sich Phenylalanin beim vorsichtigen Erhitzen im Proberohr zum großen Teil unverändert verflüchtige, indem es ein wolliges Sublimat bilde, und daß ein kleiner Teil sich dabei in eine gelbliche geschmolzene Masse und in ammoniakalisch riechende Dämpfe zersetze. Das Laktimid dagegen sublimiere unzersetzt.[1])

31. i-Serin
(β-Oxy-α-aminopropionsäure).

Auch diese Aminosäure erfuhr bei der innegehaltenen Temperatur anscheinend eine Zersetzung. Es trat Braunfärbung ein. Im Rohr zeigte sich ein geringer kristallinischer Beschlag, und daneben hatten sich feine Tröpfchen gebildet.

32. Tyrosin
(p-Oxyphenyl-α-Aminopropionsäure).

Bei 220°—225° und 0,47 mm Druck sublimierte die nach E. Fischer[2]) aus Seide dargestellte Substanz nur äußerst langsam. Als auf 280° erhitzt wurde, trat nach 10 Minuten unter starkem Schäumen Zersetzung ein.

33. Cystin
($HOOC.CH(NH_2).CH_2S—SCH_2.CH(NH_2).COOH$.)

Auch diese Verbindung besitzt unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur nur eine so geringe Tension, daß ihre Sublimierbarkeit praktisch gleich Null ist. Bei 125°—130° sublimierte Ammoniumacetat, das von der Darstellung[3]) her die Substanz verunreinigte, in schönen, glitzernden Kristallen; bei 240° trat unter Graufärbung Zersetzung ein. Wenn also auch der eigentliche Sublimationsversuch negativ verlief, so wurde dennoch die Unreinheit des fraglichen Materials evident erwiesen, ferner die Art der Verunreinigung festgestellt und dieselbe gleichzeitig entfernt.

---

[1]) Ann. Chem. 219. 196 (1883).

[2]) Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., VII. Aufl., S. 88 (1905).

[3]) Nach E. Fischer, ebenda, S. 89. Das aus Roßhaar gewonnene Cystin war durch mehrmaliges Lösen in Ammoniak und darauf folgendes Fällen mit Essigsäure gereinigt worden.

34. i-Glycinanhydrid (2,5-Diketopiperazin).

Das nach E. Fischer[1]) dargestellte Präparat gab ein aus schönen, nadelförmigen Kristallen bestehendes Sublimat, dessen größere Hälfte (0,13 g in Versuch a, vgl. unten die Tabelle) sich oben in der Birne ansetzte. Der Sublimationsrückstand hatte sich leicht gebräunt. Als aber das sublimierte Anhydrid noch einmal der Sublimation unterworfen wurde (Versuch b), trat diese Bräunung nicht auf, vielmehr verflüchtigte sich die angewendete Substanzmenge mit quantitativer Ausbeute glatt, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen, ein Beweis dafür, daß das ursprünglich angewendete Produkt unrein war. In der Tat stellte es sich heraus, daß dieses die Biuretreaktion gab, die bei der nochmals sublimierten Substanz nicht eintrat. Das Sublimat, das sich schon merklich bei 140°—150° zu bilden begann, bestand aus seideglänzenden, strahlig angeordneten, feinen Nädelchen und erwies sich beim Berühren mit einem Nickelspatel als stark elektrisch — wie wohl alle absolut trockenen und reinen organischen Verbindungen.[2])

Der Entdecker des „Glykokollimidanhydrids", Th. Curtius, gab an, daß es sich gegen 280° bei raschem Erhitzen im Reagenzrohr unzersetzt verflüchtigt, indem es zunächst zu einem farblosen Glase zusammenschmilzt und dann in schönen Nadeln sublimiert, daß dagegen bei langsamem Erhitzen eine teilweise Verkohlung eintritt.[3]) Später teilte derselbe Autor mit, daß es bei 250° sublimiere, ohne zu schmelzen.[4])

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen färbte sich das noch nicht sublimierte Anhydrid bei 230° gelblich, bei 245° bräunlich, bei 275° dunkelgrau und über 282° tiefschwarz, während

[1]) E. Fischer u. E. Fourneau, Ber. 34, 2868 (1901).

[2]) Es würde dann vielleicht die mehr oder weniger große elektrische Erregbarkeit einer Substanz ein Maß ihrer Reinheit — zweifellos aber ihrer Trockenheit — bilden. Vgl. allerdings F. Sachs u. W. Brunetti, Ber. 40, 3232 (1907), wo vom 2,4-Dinitrobenzyliden β-Naphtylamin gesagt wird, daß es auch im unreinen (aber völlig trockenen) Zustande stark elektrische Eigenschaften besitze.

[3]) Ber. 16, 753 (1883). Vgl. auch Th. Curtius u. F. Goebel, dies. Journ. [2] 37, 173 (1888).

[4]) Ber. 37, 1289 (1905).

das sublimierte Produkt bei gleichzeitigem, also genau gleich schnellem Erhitzen die ersten Anzeichen eines gelblichen Stichs erst bei ca. 255° erkennen ließ und selbst bei 275° noch fast weiß war; bei 280° trat eine hellbraune und erst bei 298° eine tiefschwarze Farbe auf. Bei raschem Erhitzen fand ich den Schmelzpunkt der sublimierten Substanz bei 311°—312°, wo sie eine schäumende, dunkelrotbraune Flüssigkeit bildete; starkes Sintern war bei 305° zu beobachten. Diese letztere Temperatur geben E. Fischer und Th. Dörpinghaus als Schmelzpunnkt des Glycinanhydrids an[1]), während Th. Curtius und F. Goebel — an einem offenbar weniger reinem Material — bei 245° Braun-, bei 260° Schwarzfärbung und bei 275° Schmelzen feststellten.[2])

35. l-Serinanhydrid.
(1,4-Dioxmethyl-2,5-diketopiperazin).

Das nach E. Fischer[3]) aus Seide dargestellte Präparat gab zunächst neben feinen, rein weißen Nädelchen ein gelbliches, pulverförmiges Sublimat, das — im Capillarröhrchen erhitzt — noch nicht bei 284° schmolz, also kein l-Serinanhydrid sein konnte.

Außerdem hatten sich feine Flüssigkeitströpfchen im Rohr angesetzt. Als aber nach $1^1/_2$ stündigem Sublimieren bei 220° bis 225° und 0,75 mm Druck der Apparat gereinigt, und der bräunlichgelb gefärbte Sublimationsrückstand weiter erhitzt wurde, sublimierte nun (gegen den oberen Teil der Birne) ein rein weißes, offenbar einheitliches Produkt, das aus glitzernden, glasklaren, rhombenähnlichen Täfelchen bestand und bei 263° bis 264° (abgekürztes Thermometer) unter Schäumen und Bräunung schmolz. In 12 Stunden erhielt ich (bei 230° und 0,9 mm Druck) von dieser Substanz 0,26 g. Ihre optische Aktivität scheint geringer zu sein, als sie dem l-Serinanhydrid zukommt. Dieser Umstand, sowie der viel höhere Schmelzpunkt, der für l-Serinanhydrid bei 247° (korr.) liegt, deutet darauf hin, daß das Sublimat nicht aus diesem Körper besteht. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

---

[1]) Z. f. physiol. Chem. 36, 467 (1902). [2]) A. a. O.
[3]) Ber. 40, 1502 (1907).

36. Glycyl-d-valinanhydrid[1])
(4-d-isopropyl-2,5-diketopiperazin).

Bereits bei 100° machte sich ein dünner Beschlag im Rohr bemerkbar. Die Verflüchtigung fand ohne die geringste Zersetzung statt. Die Ausbeute an dem rein weißen, äußerst voluminösen Sublimat betrug im ersten Versuch (a) etwa 97%. Der sehr leichte Rückstand schien nur aus Filterfasern zu bestehen. Im zweiten Versuch, der bei niedrigerer Temperatur ausgeführt wurde, zeigte die sublimierte Substanz, besonders der oben in der Birne angesetzte Teil, deutlich kristallinische Struktur. Es waren mikroskopische, haarfeine, gebogene Nädelchen, die oft sternförmig gruppiert waren (0,06 g in der Birne, 0,07 g im Rohr). — Eine bemerkbare Racemisierung hatte die Substanz bei dem Prozeß nicht erfahren. Denn der Schmelzpunkt des sublimierten Produkts lag bei 264°—265° (korr.), während nach einer gleichzeitig vorgenommenen Bestimmung die reinste Analysensubstanz bei 263°—264° schmolz (beide Produkte unter Braunfärbung). Da der Racemkörper einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt (252° korr.)[2]) besitzt, hätte sich seine Anwesenheit im Sublimat durch eine Herabdrückung des Schmelzpunktes verraten. Die optische Bestimmung[3]) bestätigte diesen Schluß:

0,1824 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 6,8188 g. $d^{20} = 1{,}0035$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht: 1,63° nach rechts. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = +\,30{,}36^\circ\ (\pm\ 0{,}4^\circ),$$

während die reinste Analysensubstanz des Anhydrids eine spez. Drehung von + 32,78° zeigte. Da das angewandte Produkt schon vor der Sublimation nicht ganz rein war, deutet die geringe Differenz keineswegs mit Sicherheit eine Racemisierung an.[4])

---

[1]) Synthetisch wurde dieses aktive Glycylvalinanhydrid im hiesigen Institut vor einiger Zeit zuerst dargestellt. Vgl. Emil Fischer u. H. Scheibler, Ber. 40, 3558 (1907).

[2]) Vgl. E. Fischer u. Jul. W. Schenkel, Ann. Chem. 354, 12 (1907).

[3]) Ausgeführt von H. Scheibler, dem ich auch an dieser Stelle dafür bestens danke.

[4]) Vgl. darüber die demnächst in den Ann. Chem. erscheinende Abhandlung von E. Fischer u. H. Scheibler, Synthese von Polypeptiden (Nr. XXIII), Derivate der aktiven Valine.

Wenn ich bei der großen Bedeutung der Aminosäuren als Bausteine des Eiweißmoleküls aus meinen Versuchen über die Sublimierbarkeit einiger Repräsentanten dieser Körperklasse das Fazit ziehe, so hat sich ergeben, daß die α-Aminosäuren selbst — wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit, speziell wegen der leichten Laktambildung — im allgemeinen weniger zur Sublimation geeignet sind[1]), weit eher dagegen die ringförmigen Anhydride, die im engen Zusammenhang mit den Dipeptiden stehen und Piperazinderivate vorstellen. Diese Substanzen scheinen sich ganz allgemein durch ein hervorragendes Sublimationsvermögen auszuzeichnen, wie auch aus verschiedenen von E. Fischer und seinen Mitarbeitern bei gewöhnlichem Druck gemachten Beobachtungen[2]) hervorgeht, und sich mithin zur Reinigung durch Vakuumsublimation im hohen Maße zu eignen; dies erscheint um so wichtiger, als gerade diese Körper beim Umkristallisieren die merkwürdige Eigentümlichkeit zeigen, Gallerten zu bilden, die hartnäckig Mutterlauge und anorganische Salze zurückhalten und die Reinigung äußerst umständlich und verlustreich gestalten.[3]) Bei der Sublimation würden anorganische Salze im allgemeinen quantitativ im Rückstand bleiben.

37. Theobromin (Dimethylxanthin).

Der Beginn merklicher Sublimation wurde bereits bei 170° beobachtet. Bei 290° befand sich die Substanz (bezogen von der Firma F. Hoffmann, La Roche & Co., Basel) in tanzender Bewegung, also im Sieden.[4]) Von der angegebenen Menge Sublimat hatte sich die Hauptmenge (2,92 g) oben in der Birne angesetzt. Der Sublimationsrückstand war z. T. etwas grau gefärbt, was auf eine Unreinheit des Materials hindeutet. — Nach F. Krafft verdampft Theobromin „rapide" im Vakuum des Kathodenlichts bereits bei 156°.

---

[1]) Valin und Leucin, bes. das erstere, sublimieren zwar ausgezeichnet, aber vielleicht doch nicht ganz ohne teilweise Wasserabspaltung.

[2]) Vgl. z. B. bezüglich des Glycyl-d-alaninanhydrids: E. Fischer u. A. Schulze, Ber. 40, 949 (1907). Ferner E. Fischer u. E. Abderhalden, ebenda 39, 757 (1906) u. 40, 3556 (1907).

[3]) Vgl. z. B. Ber. 40, 3555 u. 3558 (1907).

[4]) Natürlich sind diese Angaben nicht als Siedepunkte zu verwerten (siehe oben).

Der Schmelzpunkt des sublimierten Produkts lag bei 338° (unkorr.) = 351° (korr.).

Die Sublimation von Theobrominkristallen direkt aus Kakaobohnen nach dem Verfahren von A. Nestler (s. unten) beschreibt L. Frank.[1])

38. Theïn (Trimethylxanthin).

Bereits bei 120° machte sich ein Anflug im Rohr bemerkbar. Das rein weiße Sublimat bestand aus feinen Nädelchen oder Prismen, die sich zu 0,09 g oben in der Birne befanden. — Nach F. Krafft sublimiert die Substanz im Vakuum des Kathodenlichts „rasch und scharf" bei 116°, wobei das Woodsche Metallbad 170°—200° heiß war.[2])

Der Schmelzpunkt des sublimierten Produkts lag bei 232° (unkorr.) = 236,5° (korr.).

39. Thee.

Auch direkt aus den getrockneten und fein zerriebenen[3]) Theeblättern, die im Durchschnitt bekanntlich 2—3,5% Theïn enthalten, läßt sich die Substanz in langen Nadeln herausublimieren, worauf A. Nestler[4]) ein Verfahren zur Unterscheidung von gebrauchtem (extrahiertem) und ungebrauchtem Thee und überhaupt einen qualitativen Nachweis von Theïn in Nahrungs- und Genußmitteln (Kakao, Kaffee, Kola usw.) gegründet hat. — Das Sublimat im Versuch a bestand z. T. aus ca. $^1/_2$ cm langen, fast weißen Nadeln, z. T. aus einem rotbraunen Öl. Da dieses letztere in Alkohol leicht löslich war, wurde schon durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol ein nahezu reines Theïn vom Schmelzpunkt 237°—238° (korr.) erhalten. Die angegebene Menge (0,11 g) bezieht sich auf dies

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahr- u. Genußm. 6, 880 (1903).

[2]) F. Krafft u. H. Weilandt, a. a. O.

[3]) Mit Vorteil bediente ich mich dazu der Laboratoriums-Kugelmühle des hiesigen Instituts.

[4]) Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahr- u. Genußm. 4, 289 (1901), ferner 5, 245 (1902); 6, 408 (1903). Vgl. Centralbl 1901, I, 1066; 1902, I, 1073; 1903, I, 1431. — Vgl. ferner P. Kley, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 20, 344 (1901); Centralbl. 1901, II, 1275. — Ferner L. Frank, Ztschr. f. Untersuchg. d. Nahr- u. Genußm. 6, 880 (1903); Centralbl. 1903, II, 1138. Der Verf. gibt Abbildungen der verschiedenen Kristalle und weist auf die Empfindlichkeit und Exaktheit des Verfahrens der Sublimation hin.

umkristallisierte Produkt. Durch Anwendung einer niedrigeren Temperatur (160°) wird die dem Theïn beigemengte ölige Substanz auf ein Minimum reduziert, aber die Sublimation verläuft dann nur äußerst langsam (vgl. Versuch b).

40. Morphin.

Der erste Anflug eines Sublimats zeigte sich bei 150°. Die Versuche a, b und c, die mit einem bräunlichgelben Material unbekannter Provenienz ausgeführt wurden, ergaben prachtvoll ausgebildete, große, glasklare Kristalle. Sie setzten sich zumeist oben in der Birne an (0,74 g bzw. 0,72 g bzw. 0,17 g) und waren schwach gelblich gefärbt. Am Licht verschwand aber innerhalb weniger Stunden (an ziemlich trüben Wintertagen) die gelbe Farbe, und die Kristalle wurden rein weiß.[1]) Diese Erscheinung trat nicht ein, wenn das Präparat im Dunkeln aufgehoben wurde. Der Sublimationsrückstand war in den ersten 3 Versuchen dunkelgrau und z. T. schwärzlich. Im Versuch b zeigte sowohl das Sublimat wie der Rückstand eine geringere Färbung wie im Versuch a, der bei einer ca. 20° höheren Temperatur stattfand, und noch geringer waren die Spuren einer Zersetzung im dritten Versuch (c), als die Temperatur um weitere 15°—20° herabgesetzt war.

Zu den Versuchen d, e und f wurde ein rein weißes, angeblich analysenreines Produkt (der Firma J. D. Riedel) verwendet. Bei 150° trat lebhaftes Stäuben wohl infolge des entweichenden Kristallwassers ein. Aber auch diese Substanz lieferte zunächst (Versuch d) ein schwach gelbstichiges Sublimat (97,5% Ausbeute), während der Rückstand in der Birne aus einigen teerigen Tröpfchen bestand. Als aber das sublimierte Produkt noch einmal der Sublimation unterworfen wurde, verflüchtigte es sich vollständig, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen, und das Sublimat war nur so minimal gefärbt, daß nach ganz kurzem Verweilen im zerstreuten Tageslicht ein reines Weiß auftrat. Als dieses „Morphium resublimatum" nun zum dritten Male sublimiert wurde (Versuch f), resultierte

---

[1]) Der Schmelzpunkt des gelben Produkts war identisch mit dem der weißen, belichteten Substanz, so daß die naheliegende Vermutung einer Umlagerung unbegründet ist.

endlich eine von vornherein völlig farblose Substanz und zwar in quantitativer Ausbeute (99,3%). Hiermit ist bewiesen, daß wirklich reines Morphin sich ohne jede Zersetzung selbst bei hoher Temperatur (220°) glatt sublimieren läßt, und daß die angewendete analysenreine Substanz doch nicht absolut rein war.

F. Krafft[1]) gibt an, daß Morphin im Vakuum des Kathodenlichts zwischen 191°—193° (Temp. des Bades 275°—280°!) „flott" sublimiert, daß jedoch die feste harte Sublimationskruste etwas gelblich gefärbt war.

Den Schmelzpunkt des dreimal sublimierten Morphins fand ich bei 253°—254° (korr., = 247°—248° unkorr.), kann also die Angabe von L. Knorr und H. Hörlein[2]) bestätigen.

41. Codein (Morphinmethyläther).

Bereits bei 125° konstatierte ich einen Hauch im Rohr. Bei der eingehaltenen Temperatur (140°—145°) ging zwar die Verflüchtigung nur ziemlich langsam vor sich, dafür zeichnete sich aber das Sublimat durch besonders schöne Kristallform aus (glasklare, diamantenglänzende Kristalle).[3]) Es befand sich die Hauptmenge (0,07 g) oben in der Birne.

F. Krafft stellte den Siedepunkt des Codeïns im Vakuum des Kathodenlichts zu 179° fest. Obwohl ich also fast 40° unterhalb dieser Temperatur blieb und die experimentellen Schwierigkeiten, die mit der Herstellung eines fast absoluten Vakuums verbunden sind, umging, konnte doch in geraumer, praktisch nicht ins Gewicht fallender Zeit eine ansehnliche Substanzmenge sublimiert werden, die aller Voraussicht nach die durch Sieden und bei so viel höherer Temperatur erhaltene an Reinheit übertrifft, ihr darin mindestens aber gleichkommt.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. 40, 4890 (1907).

[3]) Lange Zeit hindurch waren zwischen den Kristallen auch feine Flüssigkeitströpfchen zu bemerken, die erst nach Beendigung der Sublimation erstarrten. Diese flüssig gewesenen Anteile des Sublimats zeigten aber denselben Schmelzpunkt wie die ansublimierten Kristalle. Es liegt hier also ein Beispiel der allgemeinen Regel vor, daß sich die unbeständigere Form, deren Existenz überhaupt unter den fraglichen Verhältnissen möglich ist, immer zuerst bildet (vgl. oben).

Solche Erfahrungen dürften ohne Zweifel zu dem Schluß berechtigen, daß es bei Sublimationen für den täglichen Gebrauch im Laboratorium häufig ganz überflüssig ist, das hohe Vakuum der Quecksilberpumpen anzuwenden, statt sich an einer Luftverdünnung von ca. 0,5 mm genügen zu lassen. In den meisten Fällen wird sogar der durch Wasserstrahlpumpen erzielbare Minderdruck von ca. 10—15 mm vollkommen ausreichen, um eine erträgliche Sublimationsgeschwindigkeit zu bewirken. Über die Abhängigkeit der letzteren vom äußeren Druck vgl. die oben angeführte Stefansche Formel.

42. Thebaïn.

Das von der Firma Merck bezogene Material lieferte bei 160° den ersten Anflug eines Sublimats. Obwohl die Substanz vor und nach der Sublimation den gleichen Schmelzpunkt: 192,5° (korr.: 196,2°, unter Braunfärbung) zeigte, war sie bei der Sublimation nach ca. $^3/_4$ stündigem Erhitzen bereits bei 175° zu einem rotbraunen Öl geschmolzen. Es zeigt sich also auch hier wieder der große Einfluß, den die Dauer des Erhitzens auf den Schmelzpunkt zersetzlicher Substanzen ausübt. Die Hauptmenge des rein weißen, aus prachtvoll glitzernden Kristallen bestehenden Sublimats hatte sich oben in der Birne angesetzt, nämlich 0,45 g. Am Licht wurde das sublimierte Thebaïn hellgrün.

Die Literaturangabe, daß Thebaïn nicht sublimierbar sei[1]), ist durch den vorstehenden Versuch widerlegt, der dagegen die nicht in die Lehr- und Handbücher übergegangenen Untersuchungen von A. Wynter Blyth (s. unten) bestätigt.

43. Papaverin.

Die Sublimationsgeschwindigkeit war nur äußerst gering, obwohl bis über den Schmelzpunkt erhitzt wurde.

44. Narkotin.

Bei der eingehaltenen Temperatur trat bereits Zersetzung ein. Übergegangen war ein z. T. rotbraunes, z. T. farbloses Öl,

[1]) Vgl. Ann. Chem. 153, 62 (1870).

ferner hatten sich weiße und orange Kristalle (Nadeln) im Rohr angesetzt.

45. Chinin.

Auch dieses Alkaloïd sublimierte nur langsam. 0,07 g der angegebenen Menge befand sich oben in der Birne, das übrige im Rohr. Der Sublimationsrückstand hatte sich etwas gebräunt. — F. Krafft[1]) gibt an, daß käufliches Chinin im Vakuum des Kathodenlichts äußerst leicht schon bei einer Badtemperatur von 170°—180° ohne Zersetzung sublimiert. Diesmal ist aber Verdunsten, nicht Sieden gemeint. Denn die Verf. geben ausdrücklich an, daß ein Sieden erst bei 210° (des Dampfes, nicht des Bades) eintritt unter gleichzeitiger teilweiser Zersetzung. —

Wenn man das Resultat der Sublimationsversuche zusammenfaßt, welche einige Alkaloïde, nämlich die fünf bekanntesten Opiumbasen und das Chinin, betrafen, so erwies sich die Mehrzahl der untersuchten Substanzen als sublimationsfähig. Allerdings war die Verdampfungsgeschwindigkeit bei den hohen Molekulargewichten meist nur so gering, daß sich das Sublimationsverfahren bei dieser Körperklasse nur für die Gewinnung von Analysensubstanz oder von Material zur Bestimmung physikalisch-chemischer Konstanten empfehlen dürfte.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß bereits vor 30 Jahren eine heute fast völlig vergessene Untersuchung über die Sublimation von Alkaloïden, zu denen damals auch noch Theïn und Theobromin gehörten, von A. Wynter Blyth veröffentlicht wurde.[2]) Dieser Forscher sublimierte in einem besonderen

---

[1]) F. Krafft u. H. Weilandt, a. a. O. S. 2241—2242. Bei dieser Gelegenheit wird — allerdings nicht scharf definiert — auf den Vorzug der Verdunstungs-Sublimation vor der Siede-Sublimation hingewiesen. Es heißt da: „Namentlich langsame Sublimation (offenbar Verdunsten, d. Ref.), die oft schon bei tiefer Temperatur beginnt, wird in Fällen, wo normale rapide Verdampfung (offenbar Sieden, d. Ref.) wegen Zersetzlichkeit der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann, häufig von Wert sein."

[2]) Journ. chem. Soc. 33, 313 (1878). Vgl. Ber. 11, 996 (1878).

Apparat allerdings nur mikroskopische Mengen und bei gewöhnlichem Druck, wies aber als einer der ersten auf die Bedeutung der Sublimationsgeschwindigkeit hin bei der Beurteilung der Frage, ob eine Substanz sublimierbar sei oder nicht. Blyth fand, daß Morphin bereits bei 150°—180°, Thebaïn bei 135°, Theïn bei 79°, Theobromin bei 170° kristallinische Sublimate geben, daß dagegen Narkotin und Papaverin unterhalb ihres Schmelzpunkts praktisch nicht flüchtig sind. Meine Versuche bestätigen also diese Angaben im allgemeinen auf das beste, obwohl die Versuchsbedingungen besonders hinsichtlich des äußeren Drucks so durchaus verschiedene waren.

46. Vanillin.

Bei 55° erschien bereits ein weißlicher Beschlag im Rohr. Das rein weiße Sublimat (das Ausgangsmaterial war gelb gefärbt) bestand z. T. aus über 1 cm langen Nadeln, z. T. aus großen, glasklaren, oft regelmäßige Sechsecke bildenden Kristallen und Prismen. Es hatte sich zum größten Teil (0,22 g) oben in der Birne angesetzt.

47. Cumarin.

Dieses Produkt sublimierte in feinen Nädelchen, aber unterhalb seines Schmelzpunktes nur sehr langsam. A. Nestler erhielt durch direkte Sublimation von Vanillefrüchten Vanillin und durch Erhitzen der Tonkabohne und der Blätter des Waldmeisters Cumarin in schönen Kristallen, die sich mikrochemisch genau identifizieren ließen.[1])

48. Coniferin.

Es sublimierte unter den vermerkten Bedingungen fast gar nichts. —

Obwohl alle riechenden Substanzen dauernd Materie aussenden, wie uns der Geruch bezeugt, zeigten also trotzdem die

---

[1]) Ber. 19, 350 (1886) — Vgl. Chem. Centralbl. 1901, II, 601. — Vgl. auch L. Frank, a. a. O., S. 882.

untersuchten Riechstoffe keineswegs eine besonders große Sublimationsfähigkeit.

49. Campher.

0,58 g der sublimierten Menge befand sich im Rohr, 0,40 g oben in der Birne. Die Tension des Camphers beträgt bei der angewendeten Temperatur 9,15 mm[1]), so daß also unterhalb des Siedepunktes sublimiert wurde.

Als einer der ersten, welche die Sublimationsfähigkeit des Camphers schon bei gewöhnlicher Temperatur feststellten, ist wohl Faraday zu nennen[2]), der im Verlaufe einiger Tage die Sublimation kleiner Kristalle in einem Rohr bei Atmosphärendruck beobachtete.[3])

Noch früher hatte sich Dorthes mit der Sublimation des Camphers beschäftigt und glaubte gefunden zu haben, daß sich dessen Dämpfe an den Wänden von Glasgefäßen dort am stärksten niederschlagen, wo letztere vom Licht getroffen werden.[4]) Dieselbe Entdeckung einer „heliotropen Sublimation" vermeinte später P. N. Raikow gemacht zu haben, der das nach dem Licht gerichtete Wachsen der Pflanzen mit der ja theoretisch möglichen Sublimierbarkeit des Kohlenstoffs zusammenbrachte.[5]) Eine Widerlegung dieser auf falschen Beobachtungen beruhenden Hypothesen brachte z. B. F. Alefeld.[6]) Vgl. hierüber auch oben beim Jod.

50. Aspirin (Acetylsalicylsäure).

Das gewonnene Sublimat war nicht rein, da es den Schmelzpunkt 114°—115° besaß. Der Geruch nach Essigsäure im Rohr bewies, daß Aspirin bereits bei 130° eine Zersetzung erleidet.

---

[1]) Nach Allen, Journ. Chem. Soc. 77, 416 (1900).
[2]) Experimental Researches 203; Royal Inst., 1826.
[3]) Vgl. auch H. Arctowski, Z. f. anorg. Chem. 7, 167 (1894).
[4]) Ann. Chim. 1790, II, 92. Vgl. auch J. M. Eder, ausführliches Handb. d. Photogr., Halle a. S., 2. Aufl., 1892, I. 1, S. 44 u. 158.
[5]) Chem.-Ztg. 26, 1030 (1902). Vgl. Chem. Centralbl. 1902, II, 1392.
[6]) Chem.-Ztg. 30, 1087 (1906).

51. Saccharin.

Das „raffinierte Saccharin" der Firma vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. Elbe, erwies sich als unrein — womit aber nicht ohne weiteres gesagt sein soll, daß es nicht „analysenrein" wäre.[1]) Denn die Sublimation dürfte bei leicht zersetzlichen Substanzen ein genauerer Prüfstein für deren Reinheit bilden, als die Analyse (vgl. auch z. B. oben bei Morphin). Beim erstmaligen Sublimieren des Saccharins bestand besonders der spätere Teil des Sublimats: der Mittelflug — aus prachtvollen Kristallen, nämlich aus über $^1/_2$ cm langen, glasklaren Prismen. Das Sublimationsgut aber hatte sich schwach gebräunt, und weiter ab vom Luftbade war im horizontalen Rohr ein anderer Körper zu bemerken, der z. T. zu farblosen Tröpfchen geschmolzen, z. T. in äußerst feinen und zierlichen Dendriten kristallisiert war. Es handelte sich also augenscheinlich um eine das Saccharin verunreinigende Substanz von größerer Flüchtigkeit und niedrigerem Schmelzpunkt.[2])

Als Beweis für diese Vermutung trat bei nochmaliger Sublimation des Saccharins weder eine Bräunung auf, noch ließ sich eine niedriger schmelzende und flüchtigere Substanz im Sublimat beobachten. Vielmehr hatte sich die angewendete Substanzmenge mit quantitativer Ausbeute glatt und in einheitlichen Kristallen verflüchtigt, ohne daß die geringste Färbung oder die Bildung von Tröpfchen eingetreten wäre.

Das ursprüngliche Produkt schmolz, im Capillarröhrchen erhitzt, unter Braunfärbung bei 226° (korr.), während die zweimal sublimierte Substanz den (gleichzeitig genommenen) Schmelzpunkt 228°—229° (korr.) zeigte und dabei keinerlei sichtbare Färbung erlitt.

In der Literatur fand ich bisher keine Angabe über die Sublimierbarkeit des Saccharins.

---

[1]) Zumal es überhaupt unmöglich ist, absolut reine Substanzen herzustellen (Th. W. Richards, Vorlesgn. a. d. hies. Inst., Sommer 1907).

[2]) Da die oben genannte Saccharin-Fabrik auf eine diesbezügliche Anfrage kein Interesse an der Aufklärung dieser Verunreinigung ihres Erzeugnisses zu haben erklärte, wurde die Substanz bisher nicht näher untersucht.

52. Sulfonal.

(Diäthylsulfondimethylmethan).

Diese Verbindung, von der 1,33 g ins Rohr, 0,36 g oben gegen die Birne sublimierte, bewies eine ausgezeichnete Sublimationsfähigkeit, über die schon F. Krafft[1]) eine kurze Notiz veröffentlicht hat, indem er angab, daß Sulfonal im Vakuum des Kathodenlichts bei 105°—106° sublimiere. Ob hiermit der Siedepunkt gemeint ist, steht dahin, ist aber anzunehmen. Denn nach E. Baumann[2]) siedet Sulfonal unter gewöhnlichem Druck bei ca. 300° unter teilweiser Zersetzung und die Siedetemperaturen sinken bekanntlich bei Erniedrigung des Druckes von 760 auf ca. 0 mm im allgemeinen um rund 200°.

53. Veronal.

(C-Diäthylmalonylharnstoff).

Auch dieses Schlafmittel zeichnete sich durch eine hervorragende Sublimierbarkeit aus. Der Beginn einer deutlichen Sublimation wurde bei ca. 160° beobachtet. Das Sublimat bildete z. T. über 1 cm lange glasklare Prismen oder Nadeln, die sich zum großen, diesmal in dem angegebenen Gewicht nicht einbegriffenen Teil oben in der Birne angesetzt hatten.

Nach den Angaben von E. Fischer und A. Dilthey sublimiert Veronal — allerdings sehr langsam — schon bei 100°, und es läßt sich in kleiner Menge bei gewöhnlichem Druck auch destillieren.[3])

---

[1]) (Mit H. Weilandt) Ber. 29, 1328 (1896).
[2]) Ber. 19, 2808 (1886).
[3]) Ann. Chem. 335, 339 u. 340 (1904).

Tabellarische Übersicht der Sublimationsversuche.

Sublimationsgut	Angewandte Substanzmenge	Temperatur	Druck	Dauer der Sublimation	Sublim. Substanzmenge	Schmelzpunkt der sublimierten Substanz	In der Literatur angegebener Schmelzpunkt	Laufende Nummer
	g		mm		g			
Jod	20,0	60°	12,5	1 Std.	0,50	114°	114°	1 a
„	„	100°	11,0	½ „	6,02	—	—	1 b
Zinkstaub	25,0	ca. 450°	0,6	1½ Stdn.	1,32	—	419°	2
Phosphorpentoxyd	7,5	250°	11,0	1 Std.	0,38	—	Rotglut	3 a
„	1,3	200°—205°	ca. 1,2	2 „	ca. 0,18	—	—	3 b
Quecksilberchlorid	20,0	ca. 152°	0,65	1 „	6,10	282°—283°	265°	4
Quecksilbersulfid	7,86	400°	12,0	1 „	6,46	—	—	5
Naphtalin	10,0	70°	0,75	1 „	3,30	80,8°	80,06°	6 a
„	„	„	14,0	„	0,38	—	—	6 b
Anthracen	10,0	190°—200°	0,8—0,9	½ „	9,03	—	—	7 a
„ 1 × subl.	5,0	150°—160°	ca. 0,5	1 „	3,67	—	—	7 b
„ 2 × subl.	3,0	125°—130°	0,63	1 „	0,23	216°—217°	213°	7 c
„ „	2,7	100°—105°	0,4—0,5	1 „	0,03	—	—	7 d
Fluoren	3,0	100°—105°	0,9	1 „	1,16	113°	112°—113°	8
Diphenyl	2,0	ca. 65°	0,7	1½ „	0,62	69,5°	70,5°	9 a
„	2,5	ca. 90°	ca. 2,0	3 St. 20 Min.	2,43	—	—	9 b
Hydrochinon	2,0	160°	17,0	1½ Stdn.	1,07	172°	169°	10 a
„ + Kupferdrehspähne	„	„	„	„ „	1,05	—	—	10 b
Hydrochinon	10,0	„	0,5—0,6	½ Std.	4,73	—	—	10 c
Brenzcatechin	„	0,3						

Hydrochinon	10,0	„	0,5—0,6	½ Std.	4,78	—		
Brenzcatechin	0,3	ca. 90°	ca. 16	3 Stdn.	0,28	105°	104°	11
3-Nitrobrenzcatechin	ca. 0,1	75°	ca. 16	1 Std.	0,05	86,5°	86°	12 a
„	0,53	120°	„	„	0,45	—	—	12 b
4- „	ca. 0,1	100°—140°	ca. 16	3 „	0,1	175,5°	175,5°—176,5°	13
p-Benzochinon	1,0	100°	ca. 15	½ „	0,39	113,5°	115,7°	14 a
„	5,0	120°—125°	„	1 „	4,09	—	—	14 b
Chloranil	5,0	165°	11,0	1½ Stdn.	1,20	ca. 290°	290°	15
α-Naphtochinon	2,9	115°—120°	12,5	„ „	0,67	126°	125°	16
Anthrachinon	5,0	180°—185°	0,6	1 Std.	2,52	286°	273°	17 a
„	„	200°	0,9	¾ „	4,30	—	—	17 b
2-Methylanthrachinon	5,0	175°—180°	12,0	1 „	0,91	182°—183°	177°	18
Erythrooxyanthrachinon	2,0	ca. 150°—155°	ca. 0,7	„	0,29	190°—190,5°	190°	19
Phenanthrenchinon	0,96	180°—185°	ca. 0,6	1 „	0,75	206,5°—207,5°	205°	20
Alizarin	4,25	280°	11—12	1 „	3,13	289°—290°	289°—290°	21
Indigo	2,0	330°	1,0	1 „	1,75	—	—	22 a
„	„	„	13,0	1 „	0,45	—	—	22 b
2,4-Dinitrobenzaldehyd	2,3	150°—155°	1,0	1 „	1,56	70°—70,5°	72°	23
Maleïnsäureanhydrid	3,1 [1])	100°	14,0	¾ „	1,42	53°	60° od. 53°	24 a
„	1,77	„	15,0	ca. 10 Stdn.	1,38	—	—	24 b
Bernsteinsäureanhydrid	1,0 [2])	100°	15—20	2 Stdn.	0,02	—	—	25 a
„	„	ca. 135°	„	ca. 2 Stdn.	0,48	118°—119°	119,6°	25 b
2,4-Dinitrobenzoesäure	3,0	170°—175°	0,9	2 Stdn.	1,49	182,5°—183°	179°	26
2,4,6-Trinitrobenzoesäure	1,25	180°—185°	1—2	1½ „	teilweise Zersetzung	—	210°	27

[1]) Maleïnsäure + überschüssiges Phosphorpentoxyd.
[2]) Bernsteinsäure + „ „

Sublimationsgut	Angewandte Substanzmenge	Temperatur	Druck	Dauer der Sublimation	Sublim. Substanzmenge	Schmelzpunkt der sublimierten Substanz	In der Literatur angegebener Schmelzpunkt	Laufende Nummer
	g		mm		g			
i-Valin	1,65	200°	ca. 1,0	1¾ Std.	1,61	—	298° (korr.)	28
i-Leucin	1,8	ca. 215°	0,9	1 Std.	1,80	274°	293°—295°	29
i-Phenylalanin	1,5	ca. 200°	1,5—2	2½ Stdn.	0,06	—	263°—265°	30
i-Serin	0,5	ca. 200°	0,8	¼ Std.	Zersetzg.(?)	—	—	31
Tyrosin	2,25	220°—225°	0,47	1 „	ca. 0,005	—	235°	32
Cystin	1,0	240°	1,1	—	Zersetzung	—	—	33
i-Glycinanhydrid	0,5	210°—215°	ca. 1,0	1 Std.	0,20	—	—	34 a
„ , sublimiert	0,2	„	0,95	„	0,20	311°—312°	305°	34 b
l-Serinanhydrid	ca. 1,0	225°—230°	1,0	3 Stdn.	0,05	—	—	35 a
„	„	ca. 230°	0,9	9 „	0,23	264° (?)	247°	35 b
Glycyl-d-valinanhydrid	0,3	140°—210°	ca. 1,0	1 Std.	0,29	—	—	36 a
„	0,35	145°—150°	1,4	7 Stdn.	0,13	264°—265°	263,5	36 b
Theobromin	5,0	ca. 260°	11,0	1¾ Std.	3,62	351°	329°—330°	37
Theïn	0,23	160°—165°	1,0	35 Min.	0,20	236,5°	234°—235°	38
Thee	17,0	210°	ca. 12	1 Std.	0,11 Theïn	—	—	39 a
„	1,0	160°—165°	0,9	„	0,005	—	—	39 b
Morphin	1,0	215°	1,3	40 Min.	0,84	—	—	40 a
„	1,0	195°—200°	1,4	1½ Stdn.	0,78	—	—	40 b
„	0,37	175°—180°	„	3 „	0,19	—	—	40 c
„	2,97	210°—225°	1,5	65 Min.	2,72	—	—	40 d

„	2,97	210°—225°	1,5	65 Min.	2,72	—	—	40 d
Morphin, 1 × sublimiert	2,4	ca. 215°	1,0	65 Min	2,32	—	—	40 e
„ , 2 × sublimiert	1,5	215°—220°	0,9	43 „	1,49	253°—254°	253°	40 f
Codeïn	2,0	140°—145°	1,5	1¾ Stdn.	0,10	157°	155°	41
Thebaïn	1,0	ca. 170°	0,9	40 Min.	0,51	196,2°	193°	42
Papaverin	5,0	175°—180°	0,7	1 Std.	0,03	ca. 147° unkorr.	147°	43
Narcotin	5,0	215°	11,0	½ „	0,68 (Zersetzung)	—	176°	44
Chinin	2,4	160°—165°	0,6	1 „	0,10	171,5°—172,5°	172,8° (korr.)	45
Vanillin	1,0	73°	1,0	1¾ „	0,26	80,5°—81,5°	80°—81°	46
Cumarin	5,0	63°	2,0	¾ „	0,03	67°	67°	47
Coniferin	4,0	180°—210°	ca. 1,5	¾ „	fast nichts	—	185°	48
Campher	7,0	80°	12,0	1 „	0,98	178,5°—179°	176,4°	49
Aspirin	2,0	125°—130°	ca. 1	¾ „	0,30 (Zersetzung)	—	132°	50
Saccharin	1,0	175°—180°	1,0	1 Std.	0,60	—	—	51 a
„ , sublimiert	0,56	„	0,9—1,0	2 Stdn.	0,50	227,5°—228,5°	220°	51 b
Sulfonal	3,0	120°	0,4	1 Std.	1,69	127°—128°	125°—126°	52
Veronal	5,0	ca. 165°	1,2	„	3,73	191°	191° (korr.)	53

Über die Nitrierungsprodukte des o-Chlornitrobenzols;[1])

von

Iwan Ostromisslensky.

Im Jahre 1868 stellte Jungfleisch[2]) fest, daß ein durch direktes Nitrieren des Chlorbenzols bzw. des o-Nitrochlorbenzols darstellbares Chlordinitrobenzol (1-Chlor, 2,4-Dinitro) unter Umständen in zwei Modifikationen auftritt. Die eine von ihnen und zwar die labile[3]) schmilzt bei 43° und verwandelt sich im Laufe der Zeit in eine andere Modifikation (Schmelzpunkt 50°), meistens freiwillig, sicher aber bei Berührung mit einem Kriställchen dieser letzteren. Die beiden Modifikationen verhalten sich nach Jungfleisch chemisch verschieden. So sind ihre Reduktionsprodukte, die entsprechenden Chlornitraniline, miteinander nicht identisch.

Dieser wesentliche Unterschied im chemischen Verhalten veranlaßte F. Beilstein, der labilen α-Modifikation die Struktur eines anderen Körpers, und zwar des 1,2,6-Chlordinitrobenzols zuzuschreiben.[4])

Beim Nitrieren von o-Chlornitrobenzol oder Monochlorbenzol bilden sich nach F. Beilstein zwei Chlordinitrobenzole — 1,2,4- und 1,2,6 — gleichzeitig. Er schreibt unter anderem: „Bei Berührung mit einem Kristalle 1,2,4-Chlordinitrobenzol geht 1,2,6-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ in 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol

[1]) Die experimentelle Seite dieser Arbeit, sowie der nachfolgenden 3 Abhandlungen „Über die Struktur des Benzols" (S. S. 263 d. Journ.) habe ich in den Jahren 1904—1906 zum Teil im chemischen Laboratorium, teilweise im Institute für physikalische Chemie und Elektrochemie der Großherzoglich Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

[2]) Ann. chim. phys. (4) 15, 239. J. B. 1868, S. 345. Bodewig, J. B. 1877, S. 425. des Cloizeaux, Ann. chim. phys. (4) 15, 231.

[3]) Dieses höchst merkwürdige Verhalten der beiden Modifikationen eines und desselben Chlordinitrobenzols ist — wie von mir später gezeigt wird — als ein Irrtum erwiesen.

[4]) „Handbuch" (III. Aufl.), Bd. II, S. 84. Die β-Modifikation des 1,2,4-Chlordinitrobenzols ist auch in Richters „Lexikon" als 1,2,6-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ angenommen.

über." Daraus geht hervor, daß die Substituenten des Benzolkernes zuweilen die Fähigkeit besitzen, schon bei normaler Temperatur ihre Stellungen freiwillig zu tauschen. Nun ist aber dieses wohl nicht der Fall. Es ist mir gelungen zu zeigen, daß beim Nitrieren des o-Chlornitrobenzols sich tatsächlich 1,2,4-(Hauptprodukt) und 1,2,6-Chlordinitrobenzol nebeneinander bilden. Das 1,2,6-Isomere entsteht aber nur in untergeordneter Menge und ist mit der β-Modifikation des 1,2,4-Chlordinitrobenzols entschieden nicht identisch; bis jetzt war es überhaupt noch nicht bekannt. Es stellte sich auch die Tatsache heraus, daß sich 1,2,4- und das eigentliche 1,2,6-Chlordinitrobenzol bei Berührung miteinander — wie es wohl zu erwarten war — gar nicht ändern.

1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ wurde durch Nitrieren des Kahlbaumschen o-Chlornitrobenzols [Schmelzp. 32°—33°; das Mercksche Präparat ist immer flüssig und erstarrt beim Abkühlen erst weit unter 0°] erhalten.

20 g dieser Substanz + 100 g H_2SO_4 + 100 g roter rauchender HNO_3 (spez. Gew. 1,52) wurden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler innerhalb einer Stunde erwärmt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird dasselbe mit viel Wasser (ca. 3 Liter) versetzt. Es scheidet sich ein Öl aus, das beim Stehen bald freiwillig erstarrt. Dieses Rohprodukt wird auf einem Tonteller gut abgepreßt, zerrieben, mit Wasser so lange ausgewaschen, bis es mit Diphenylamin keine blaue Färbung mehr gibt, und bei 30° getrocknet. Schmelzp. 49°—50°. Die Ausbeute beträgt 80 bis 85% der theoretischen Menge. Auf diese Weise erhielt ich 175 g des 1,2,4-Chlordinitrobenzols, dem — den Versuchen gemäß — eine geringe Menge des 1,2,6-Isomeren beigemischt war. Man löst dieses Rohprodukt in Äther auf und filtriert von Zeit zu Zeit die sich ausscheidenden großen, glänzenden, bei 50° schmelzenden Kristalle vorsichtig ab. Das Verdunsten des Äthers muß möglichst langsam in einem locker verschlossenen Gefäß vor sich gehen. Sobald der ganze Äther fort ist, preßt man die übrig bleibende, schmutzig rotgefärbte, mit Öl durchtränkte, deutlich kristallinische Masse (verfilzte Nädelchen) auf einem Tonteller ab, pulverisiert sie und kristallisiert nochmals in derselben Weise aus Äther um. Die Operation wiederholt man etwa viermal. Zur Entfernung der gefärbten Beimischungen wird das auf beschriebene Weise erhaltene Produkt mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Die Verunreinigungen und Beimischungen lösen sich dabei vollständig auf. Alsdann wird die Substanz getrocknet.[1])

[1]) Auf diese Weise erhielt ich nur 4,3 g der Substanz (aus 175 g des Rohproduktes).

Verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkte 38°. Die großen Kristallindividuen sind — im Gegensatz zum 1,2,4-Isomeren nicht zu erhalten.

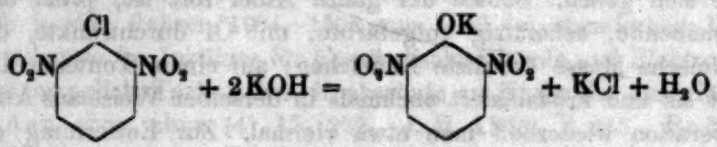
0,1821 g Substanz gaben 0,2367 g CO_2 und 0,0282 g H_2O.
0,1233 g Substanz gaben 15,3 ccm N bei 20° und 742 mm.
0,1097 g Substanz gaben 13,7 ccm N bei 22° und 742 mm.

	Berechnet für $C_6H_3N_2O_4Cl$:	Gefunden:	
C	35,55	35,45	— %
H	1,49	1,73	— „
N	13,86	13,77	13,73 „.

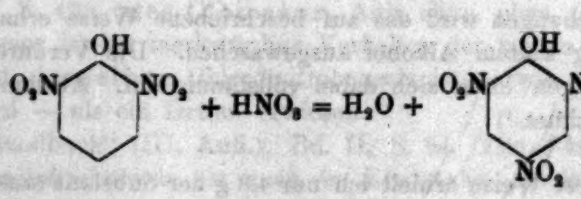
Die Substanz löst sich leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Dichlorbenzol usw. sehr leicht auf, schwerer in kaltem Alkohol. Beim Behandeln mit Anilin gibt sie ein Tetranitrodiphenylamin, eine rot gefärbte kristallinische Masse, die nicht näher untersucht wurde.

Feststellung der Konstitution.

Beim Behandeln der konzentrierten, am besten methylalkoholischen Lösungen der Substanz mit lauwarmer konzentrierter Kalilauge scheidet sich zum Teil sofort ein chlorfreies Kaliumsalz aus, das beim Ansäuern das freie Dinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_2OH$, zurückgewinnen läßt. Dieses Phenol wurde aus Wasser unter Anwendung von Blutkohle umkristallisiert. Kleine hellgelbe Nädelchen; Schmelzp. 64°. Bei vorsichtigem Erwärmen sublimiert es. Beim Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure gibt es Pikrinsäure. Somit stellt dieses Phenol unzweifelhaft das schon bekannte 2,6-Dinitrophenol dar. Der ursprünglichen Substanz kommt also die Struktur des 1,2,6-Chlordinitrobenzols zu. Die entsprechende Reaktion geht in folgender Weise vor sich:



und



Über die Struktur des Benzols;

von

Iwan Ostromisslensky.

I. Mitteilung.[1])

Über einige „polymorphe" Modifikationen der aromatischen Verbindungen.[2])

1. Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des o-Nitrotoluols.

Die Resultate dieser Untersuchung sind von mir im Jahre 1906 schon veröffentlicht worden.[3]) Bei dieser Gelegenheit habe ich unter anderem eine neue Darstellungsmethode der polymorphen Modifikationen ausgearbeitet, mit Hilfe welcher es mir gelang, eine Reihe neuer Modifikationen von verschiedenen Verbindungen aufzufinden.

2. Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des 1,2,4-Chlordinitrobenzols.

Der Forscher, der die Erscheinung der Polymorphie bei organischen Verbindungen entdeckt hat, war Jungfleisch. Wie in voriger Abhandlung schon erwähnt worden ist, tritt das 1,2,4-Chlordinitrobenzol nach Jungfleisch in zwei ineinander umwandelbaren Modifikationen auf, die sich aber auch chemisch verschieden verhalten. So gibt das β-1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ (Schmelzp. 43°) bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Chlornitranilin, welches bei 89° schmilzt; unter denselben Reaktionsbedingungen wird aber aus der α-Modi-

---

[1]) Vgl. Fußnote 1, S. 260 der vorigen Abhandlung.

[2]) Die theoretischen Grundlagen dieser Versuche werden erst später ausführlich dargelegt.

[3]) Z. f. physik. Chem. 1906, S. 341. Vgl. darüber Knövenagel, Ber. 1906.

fikation (Schmelzp. 50°) ein nach Claus[1]) bei 116°—117° schmelzendes Chlornitranilin erhalten. Ostwald widmet der Beschreibung dieser Modifikation einige Seiten seiner „Allgemeinen Chemie“[2]), indem er die Vermutung ausspricht, daß die verschiedenen aus α- bzw. β-1,2,4-Chlordinitrobenzol herstellbaren Chlornitraniline vielleicht auch ineinander umwandelbar sind. Im Jahre 1887 erhielten Claus und Stiebel[3]) durch partielle Reduktion von 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ mit Salzsäure und Zinnchlorür zwei stellungsisomere Chlornitraniline, von denen das eine (Hauptprodukt) bei 116°—117°, das andere (Nebenprodukt) bei 102°—103° schmilzt. In der Fußnote seiner Abhandlung bemerkt Claus, daß in der Literatur bezüglich der Reduktion dieses Chlordinitrobenzols nur die alten Angaben von Jungfleisch zu finden sind; da aber Jungfleisch ein bei 89° schmelzendes Chlornitranilin beschreibt, so ist es — meint Claus — zweifellos, „daß der genannte Forscher kein reines Clornitranilin in Händen gehabt hat.“

Claus operierte offenbar nur mit einer und derselben Modifikation des 1,2,4-Chlordinitrobenzols und zwar mit der stabilen bei 50° schmelzenden Modifikation; denn er erwähnt die andere in der zitierten Arbeit mit keinem Worte.

Die Annahme Beilsteins, daß der β-Modifikation des Chlordinitrobenzols die Struktur des 1,2,6-Isomeren zukomme, ist von mir — wie aus der vorigen Abhandlung zu ersehen ist — endgültig widerlegt worden.[4])

Darstellung der beiden Modifikationen des 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$.

Wird das nach dem Nitrieren erhaltene Reaktionsgemisch[5]) mit Wasser versetzt, so scheidet sich das 1,2,4-Chlordinitrobenzol größtenteils als gelbliches Öl ab, — mit Ausnahme einer unbeträchtlichen Menge, welche in der wäßrigen Flüssigkeit in Form von lockeren Kristallkügelchen schwimmt und nach Verlauf einiger Zeit an die Oberfläche hinaufsteigt und sich dort ansammelt. Um direkt die labile α-Modifikation des 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ zu erhalten, muß das ölige Reaktionsprodukt von den eben erwähnten Kristallkügelchen mit Hilfe eines

[1]) Ber. 20, 1379.
[2]) III. Aufl., Bd. II, S. 401. [3]) A. a. O. S. 1379.
[4]) Vgl. S. 260—262.
[5]) Vgl. S. 261.

Scheidetrichters getrennt werden. Man wäscht es dann sorgfältig mehrmals mit heißem Wasser. Auf diese Weise erhaltenes Öl wird, nachdem es in einem verhältnismäßig großen Kolben untergebracht ist, durch einen fortwährenden Strom eiskalten Wassers unter Schütteln des Kolbens abgekühlt. Wird das Abkühlen des Öls in allen seinen Teilen zu gleicher Zeit hervorgerufen, so erstarrt es spontan — immer in Form der labilen β-Modifikation, deren Schmelzpunkt bei 43,15° liegt. Aber wenn das Öl bei normaler Temperatur sich selbst überlassen ist, so erstarrt es bald an und für sich immer in Form der stabilen α-Modifikation, welche bei 50° schmilzt. Wenn die beschriebene Methode irgendwie nicht gelungen ist, so müßte man folgenderweise verfahren: ca. 3 g des mit 3—5 Tropfen Nitrobenzol absichtlich verunreinigten α-1,2,4-Chlordinitrobenzols erwärmt man in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf 80° und kühlt sodann den erhaltenen Schmelzfluß durch direktes Eintauchen der ganzen Röhre in ein Kältebad von — 10° plötzlich ab. Die Substanz erstarrt unter diesen Bedingungen meistens in Form der β-Modifikation. Bei weiteren Versuchen kann immer das positive Resultat erzielt werden. Es ist somit die Beobachtung gemacht worden, daß die verunreinigten Schmelzflüsse des 1,2,4-Chlordinitrobenzols beim raschen Abkühlen lieber in Form der labilen Modifikation erstarren, wie es wohl auch in anderen Fällen oft zutrifft.

Über die Eigenschaften der β-Modifikation.

Das β-1,2,4-Chlordinitrobenzol zeichnet sich durch außerordentliche Labilität aus. Alle Gefäße, Exsikkatoren, Handtücher usw. müssen, um die Substanz möglichst dauernd in Händen haben zu können, von jeder Spur der α-Modifikation befreit werden. In denjenigen Räumen, in welchen die α-Form pulverisiert wurde, ist die β-Modifikation nicht zu isolieren. Die Untersuchung derselben ist also am besten in separaten Zimmern mit speziell für sie bestimmten Arbeitsgefäßen auszuführen. In reinem Zustande verlieren die in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrten großen α-Prismen der β-Modifikation ihre Durchsichtigkeit meistens schon im Verlauf einiger Wochen und verwandeln sich in die stabilere α-Modifikation. Analoge Beobachtungen sind von K. Schaum bei Gelegenheit der Untersuchung zweier Modifikationen des Benzophenons gemacht worden.[1])

[1]) Vgl. „Die Arten der Isomerie". Marburg, Dissertation.

Die gegenseitige Beziehung der beiden Modifikationen (α und β).

Die Schmelzflüsse, sowie die übersättigten Lösungen der beiden Modifikationen kristallisieren immer in Form der eingeimpften Kriställchen aus. Chemisch verhalten sie sich einander gleich. Bei Reduktion sowohl nach Jungfleisch mit Sn und Salzsäure, wie auch nach Claus mit $SnCl_2$ bilden sich in beiden Fällen zwei stellungsisomere Chlornitraniline, von denen eins nach meinen Beobachtungen bei 117,8°, das andere bei 101°—102° schmilzt. Durch Diazotieren derselben unter gewöhnlichen Bedingungen[1]) habe ich erhalten: aus Chlornitranilin, welches bei 117,8° schmilzt, p-Chlornitrobenzol, aus dem anderen Isomeren dagegen das o-Chlornitrobenzol.

Ich vermutete jedoch, daß bei erhöhter Temperatur das nach Jungfleisch bei 89° schmelzende Chlornitranilin sich zuweilen in ein anderes von mir isoliertes umwandelt. Zur Aufklärung der Frage versuchte ich diejenigen chemischen Prozesse mit α- bzw. β-1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ auszuführen, welche nach Möglichkeit ohne Nebenreaktionen schon bei normaler Temperatur vor sich gehen. In dieser Beziehung erwiesen sich die folgenden zwei Reaktionen als die passenden: 1. die Bildung des 2,4,2,4-Tetranitrodiphenylamins, 2. die Bildung des 2,4-Dinitrophenols.

I. 0,5 g fein pulverisiertes α- bzw. β-1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ wurden in einem Reagenzröhrchen mit einem Überschusse frisch destillierten, ganz farblosen Anilins versetzt. Es tritt sofort die intensiv rote Färbung ein. Nach Ablauf von ca. 4 Wochen erhärtete die Mischung zu einer kompakten siegellackartigen Masse, die, mit Wasser ausgewaschen und gut abgepreßt, in der Kälte einmal aus Nitrobenzol und einige Male aus Äther umkristallisiert wurde. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

II. Zu einer methylalkoholischen Lösung des α- bzw. β-1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ wird konzentrierte, wäßrige Kalilauge unter Abkühlen auf ca. — 5° in etwas überschüssiger Menge vorsichtig zugetröpfelt. Das abfiltrierte Kaliumsalz wird dann unter Abkühlen langsam angesäuert.

Die beiden Modifikationen des 1,2,4-Chlordinitrobenzols haben dieses Mal wieder identische Produkte geliefert, und

---

[1]) Vgl. Beilstein, Kurbatow, Ann. Chem. 182, 107.

zwar das 2,4, 2,4-Tetranitrodiphenylamin vom Schmelzpunkte bei 155° + 156°[1]) bzw. 2,4-Dinitrophenol, welches bei 113,2° schmolz.[2])

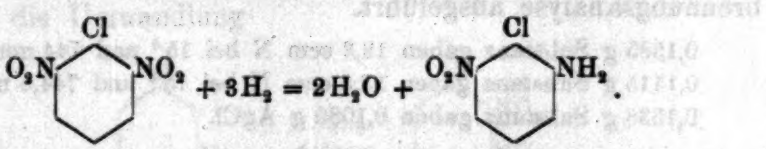
Die Prüfung der Ostwaldschen Annahme.

Es ist von mir auch untersucht worden, ob das eine der beiden durch Reduktion des 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ zu erhaltenen stellungsisomeren Chlornitraniline unter Umständen nicht auch in zwei polymorphen Modifikationen existenzfähig ist, wie es W. Ostwald vermutete; eine dieser Modifikationen sollte den Angaben Jungfleischs gemäß bei 89° schmelzen.

Es ergab sich, daß der Schmelzpunkt, sowie die Kristallform dieser beiden Chlornitraniline wenigstens unter Bedingungen, unter denen das α- oder β-1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ sich ineinander umwandeln, sich gar nicht verändern.

Über das Chlornitranilin von Jungfleisch.

Wie es in vorigen Abhandlungen genau nachgewiesen wurde, bilden sich beim Nitrieren des o-Chlornitrobenzols zwei stellungsisomere Chlordinitrobenzole, und zwar 1,2,4 — und 1,2,6 —.[3]) Es ist höchst wahrscheinlich, daß Jungfleisch bei Reduktionsprozessen einmal die β-Modifikation des 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ mit dem 1,2,6-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ verwechselt hatte. Die Bildung des 1,2,6-Isomeren wurde ja von Jungfleisch gänzlich übersehen. Bei dieser Annahme käme dem besprochenen Chlornitraniline (Schmelzp. 89°) — seiner Bildung gemäß — die Konstitution des 2,3-Chlornitranilines zu:



3. Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des 1,3,4-Chlordinitrobenzols.

Laubenheimer entdeckte im Jahre 1876 vier „physikalisch-isomere" Modifikationen des 1,3,4-Chlordinitrobenzols,

[1]) Engelhardt u. Latschinoff, Z. f. Chem. 1870, 232. Vergl. Laurent, Ann. Chim. 43, 213.

[2]) Willgerodt, Ber. 9, 977. Vgl. Ber. 3, 128.

[3]) Vgl. oben S. 262.

die alle ineinander leicht umwandelbar sind.[1]) Eine von ihnen ist bei normaler Temperatur flüssig. Es interessierte mich nur eben diese flüssige Modifikation, weil ihr Vorhandensein jetzt nicht mehr ins Gebiet der physikalischen Isomerie übertragen werden könnte.

1,3,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ wurde von mir durch direktes Nitrieren des Metachlornitrobenzols[2]) nach Laubenheimer dargestellt.

Bei Kristallisation der durch langdauerndes Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gereinigten Substanz aus Äther scheidet sie sich oft in Form eines schwach gelb gefärbten, schwer beweglichen Öls ab. Nach vollständigem Verdunsten des Äthers fängt dieses Öl allmählich an zu erstarren, wobei ein Teil von ihm immer eine unbestimmt lange Zeit flüssig bleibt. Diese halb flüssige, halb feste kristallinische Masse schmilzt bei 37° und läßt auf dem Filtrierpapier Ölflecken nach. Auf einem Tonteller sorgfältig abgesperrt und im Vakuum über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb eines Monats getrocknet, bleibt diese Masse immer mit Öl durchtränkt. Auch bei mehrmals wiederholten Kristallisationen aus Äther (wir hatten ca. zwölf Kristallisationen ausgeführt) läßt sich diese ölige Beimischung nicht entfernen.

Wird aber die Substanz mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols innig umgeschüttelt, so geht dieses Öl leicht in Lösung über und die übrig bleibenden hellgelb gefärbten, vollkommen trockenen Kristalle hinterlassen auf dem Filtrierpapier schon keine Ölflecken mehr.

Um zu bestimmen, ob der anfängliche halb flüssige Zustand der Substanz nicht durch Verunreinigungen, bzw. die Beimischungen der fremden Stoffe bedingt ist, wurde die Verbrennungsanalyse ausgeführt.

0,1535 g Substanz gaben 18,3 ccm N bei 15° und 744 mm.
0,1115 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 15° und 744,5 mm.
0,1536 g Substanz gaben 0,1080 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_3N_2O_4Cl$:	Gefunden:	
N	13,86	13,60	13,68 %
Cl	17,50	—	17,38 „.

Somit ist sicher nachgewiesen worden, daß die ölige Beimischung ein isomeres der kristallinischen Substanz repräsentiert. Es ist wohl möglich, daß beim Nitrieren des Metachlor-

[1]) Ber. 9, 760, 1828. Vgl. darüber Bodewig, Ztschr. f. Krist. 3, 384 (1879); Beilsteins „Handbuch", III. Aufl., Bd. II, S. 84.

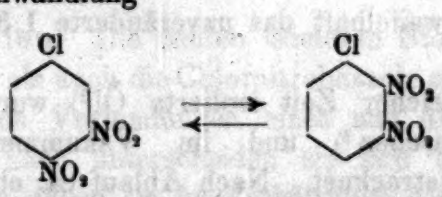
[2]) Kahlbaumsches Präparat.

nitrobenzols die Bildung zweier stellungsisomerer Chlordinitrobenzole zustande kommt, welche gegenseitig ihren Schmelzpunkt herabsetzen, oder aber es ist eine der beiden Isomeren bei gewöhnlicher Temperatur schon an sich flüssig. Es ist bis jetzt nur das eine Chlordinitrobenzol und zwar 1,2,3 — nicht hergestellt worden. Da aber alle anderen bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, so könnte das erwähnte hypothetische Isomere nur 1,2,3-Chlordinitrobenzol repräsentieren.

Ich habe die fraktionierte Kristallisation einer großen Menge halb flüssiger Substanz (122 g) aus absolutem Alkohol ausgeführt. In den ersten Fraktionen scheidet sich ausschließlich nur die feste Modifikation in Form prachtvoller, fast farbloser, schön ausgebildeter Prismen aus, die in beliebiger Größe zu erhalten sind. (Manchmal wird aber die Substanz in langen, schön ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten dreiseitigen Prismen-Nadeln ausgeschieden). Die nachfolgenden Fraktionen werden an flüssiger Modifikation immer reicher. Es gelang mir aber auf diesem Wege nicht, die flüssige Modifikation zu isolieren.

Nun wandelt sich das abfiltrierte, feste 1,3,4-Chlordinitrobenzol bei Kristallisation aus ätherischen Lösungen in die flüssige Modifikation zum Teil wieder um, welche letztere, wie früher angegeben, durch Umschütteln mit absolutem Alkohol wieder leicht zu entfernen ist. Diese Umwandlung geht auch in dem Falle vor sich, wenn die feste Modifikation in einer zugeschmolzenen Röhre ca. 10—20 Minuten lang bis auf 40°—60° erwärmt und sodann allmählich bis zur Normaltemperatur abgekühlt wird.[1])

Da die Umwandlung



bei normaler Temperatur unmöglich ist, so erscheint die Stellungsisomerie im gegebenen Falle sicher ausgeschlossen.[2])

[1]) Es ist schon von Laubenheimer gezeigt worden, daß die flüssige Modifikation 1,3,4-Chlordinitrobenzol mit dem überkalteten Schmelzflusse desselben nicht identisch ist. (Vgl. Ber. 9, 760).

[2]) Die Laubenheimerschen Versuche wurden von mir mehrmals wiederholt und bestätigt gefunden.

Über zwei chemisch isomere Modifikationen eines Chlornitranilins.

In eine ätherische Lösung des halb festen, halb flüssigen 1,3,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ wird ein im Natronkalkturm vorher getrockneter Ammoniakstrom bei normaler Temperatur unter ununterbrochenem Umrühren eingeleitet. (Die Temperatur fällt während des Prozesses von 20° bis auf 5° und noch tiefer ab). Die mit Ammoniak gesättigte Lösung läßt man bis zum vollständigen Verdunsten des Äthers bei normaler Temperatur stehen. Es hinterbleibt dabei eine im wesentlichen aus 2 Stoffen bestehende Fällung: 1. lange eigenartig verzweigte und verfilzte Nädelchen und 2. ein schön rot gefärbtes schwer bewegliches Öl. Die Trennung dieser beiden Stoffe von einander wurde auf mechanischem Wege bewerkstelligt. (Filtration durch sämisches Leder).

Man preßt zur weiteren Reinigung die kristallinische Substanz unter der Filterpresse gut ab und kristallisiert sie aus absolutem Alkohol um. Lange gelb gefärbte Nädelchen. Bei wiederholter Kristallisation verändern sie ihren Schmelzpunkt wesentlich, wobei zu gleicher Zeit auch die gelbe Färbung der Substanz sehr geschwächt wird. Bei der 4. Kristallisation scheidet sich eine fast farblose bei 37,1° schmelzende Substanz aus, die beim Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Röhre ihre Durchsichtigkeit sehr langsam zu verlieren anfängt; sie wird wachsartig und schmilzt sodann bei 38,8°. — Die Substanz stellt somit unzweifelhaft das unveränderte 1,3,4-Chlordinitrobenzol dar.[1])

Das zu gleicher Zeit isolierte Öl[2]) wurde mit Wasser sorgfältig gewaschen[3]) und im Vakummexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Nach Ablauf ca. eines Monats fing dieses Öl an in großen, bernsteingelb gefärbten, mit bläulichem

---

[1]) Nach Laubenheimer wird beim Behandeln der alkoholischen Lösung von 1,3,4-Chlordinitrobenzol mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 1,2,6-Chlordinitranilin gebildet, welches sich nur nach Ablauf von ca. 3—4 Tagen auszuscheiden anfängt und dessen Schmelzpunkt bei 124° liegt (Ber. 9, 1826).

[2]) Die Ausbeute dieses Rohprodukts ist sehr gering.

[3]) Die rote Färbung der Substanz wird dabei sehr geschwächt.

Stiche schön fluoreszierenden, wohl ausgebildeten Prismen langsam zu erstarren. Diese Kristalle werden schon durch Berührung mit den Händen bald flüssig. Ihr Schmelzpunkt ist also nicht bestimmbar. Die Analysenwerte stimmen mit der molekularen Formel eines Chlornitranilins ziemlich gut überein.

0,5232 g Substanz gaben 0,8155 g CO_2 und 0,1323 g H_2O.
0,4917 g Substanz gaben 0,7392 g CO_2 und 0,1726 g H_2O.
0,1172 g Substanz gaben 0,1010 g AgCl.
0,1176 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 13° und 750 mm.

	Berechnet für $C_6H_5N_2O_2Cl$:	Gefunden:	
C	41,72	42,5	41,0 %
H	2,93	2,82	3,7 „.

	Berechnet:	Gefunden:
N	16,27	15,98 %
Cl	20,54	21,33 „.

Aus 1,3,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ könnte nur entweder 3,6- oder 4,6-Chlornitranilin sich bilden, von denen das erstere bei 124°[1]), das andere bei 115°[2]) schmilzt. Bis jetzt ist überhaupt noch kein Chlornitranilin mit solch niedrigem Schmelzpunkte bekannt gewesen. Sehr wahrscheinlich stellt dieses Chlornitranilin ein Derivat der flüssigen Modifikation des 1,3,4-Chlordinitrobenzols dar. Seine rote Färbung ist vielleicht durch die Anwesenheit der Spuren von NH_4OH bedingt, da bekanntlich sowohl die Chlornitraniline, als auch die Chlordinitrobenzole sich in Gegenwart von Laugen intensiv rot färben.[3])

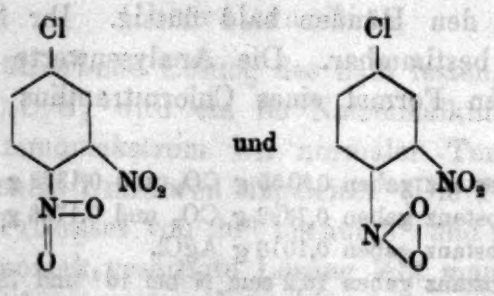
Konstitution. Die beiden isomeren Stoffe, sowohl die Chlornitraniline, als auch die Chlornitrobenzole gehören offenbar paarweise zu den Verbindungen eines und desselben Typus. Ihrer Färbung nach unterscheiden sie sich auch nicht von einander. Somit stehen sie im Verhältnisse der normalen und der chinoiden Form keineswegs zueinander. Es liegt sehr nahe anzunehmen, daß die Isomerie in diesen beiden Fällen

---

[1]) u. [2]) Körner, dies. Journ. [2] 11, 351 (1875); Bamberger, Ber. 30, 1261; Laubenheimer, Ber. 9, 1826.

[3]) Vergl. darüber V. Meyer, Ber. 27, (1894). Diese Erscheinung ist von mir bei folgenden Stoffen beobachtet worden: 3,6-, 2,5-, 4,5-$Cl(NO_2)_2NH_2C_6H_3$ und 1,2,4-, 1,3,4-, 1,2,6-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$.

durch den Bau der Nitrogruppe bedingt ist und zwar beispielsweise:



Diese Verhältnisse wurden jedoch wegen der geringen Ausbeute an flüssigen Modifikationen nicht weiter näher geprüft und verfolgt; es sei nur erwähnt, daß nur die oben angeführten Konstitutionschemata die Eigenschaften der beiden Isomeren, sowie die gegenseitigen Beziehungen derselben ausgezeichnet zu erklären vermöchten.

Bemerkung. Als allgemeine Eigenschaft der Chlordinitrobenzole st ihre, für das 1,3,4-Isomere schon von **Laubenheimer** angegebene, sehr unangenehme physiologische Wirkung auf die Haut zu bezeichnen. Gleich nach Berührung mit 1,3,4-Chlordinitrobenzol, oder mit seinen insbesondere ätherischen Lösungen wird ein scharfes langdauerndes Brennen der Haut hervorgerufen; nach Verlauf einiger Zeit — ca. 24 Stunden — schwillt die Hand krankhaft an; dann erscheinen Blasen und in etwa $1^1/_2$ Woche fängt die Haut allmählich an zu platzen und sich abzulösen. Der Intensität dieser Wirkung nach ordnen sich die Chlordinitrobenzole in folgender Reihe:

1. 1,3,4-; 2. 1,2,4-; 3. 1,2,6-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$.

Die Arbeit mit diesen Stoffen ist am besten mit Gummi-Handschuhen auszuführen.

II. Mitteilung.[1])

Über die Homogenität der Ortho- bzw. der Metabenzolderivate.

Auf Grund der theoretischen Überlegungen, die erst später ausführlich zu besprechen sind, wurden die weiter unten

---

[1]) Vergl. Fußnote 1, S. 260 dies. Journ.

angeführten Stoffe der fraktionierten Kristallisation unterworfen: 1. o-Chlornitrobenzol, 2. m-Chlornitrobenzol, 3. o-Dinitrobenzol, 4. 1,3,4- und 5. 1,2,4-Chlordinitrobenzol. Der letzte Stoff wurde hauptsächlich deshalb gewählt, weil er sich leicht in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln auflöst; außerdem sind seine schön und allseitig ausgebildeten Kristalle in beliebiger Größe zu erhalten. Bei diesen Zerlegungsversuchen haben wir die Methode der fraktionierten Kristallisation in der Art angewendet, in welcher sie von W. Groos (vgl. „Genesis der Elemente") bei Trennung der seltenen Erden benutzt wurde. Als Kriteria der Identität, bzw. der Verschiedenheit der einzelnen Fraktionen miteinander wurden der Schmelzpunkt, sowie die kristalligraphischen Konstanten derselben gewählt. Die Temperatur wurde immer mittels Beckmannschen Thermometers bis etwa 0,01° genau gemessen. Als Lösungsmittel gebrauchten wir 1. Alkohol, 2. Benzol, 3. Äther, 4. Schwefelkohlenstoff. Die gesamte Zahl der einzelnen untersuchten Fraktionen betrug bei jedem Stoffe mindestens 60 und sie erreichte bei 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ 125. Es war eine mühsame, undankbare Arbeit. Als eines der wichtigsten Resultate derselben ist zu bezeichnen: „Die geprüften ortho- und meta-Verbindungen sind vollkommen homogen.

Bei dieser Gelegenheit stellten sich jedoch einige allgemeine interessante Tatsachen heraus. So habe ich eben auf diesem Wege aufgefunden, daß bei Behandeln des o-Chlornitrobenzols mit Salpeter-Schwefelsäure neben 1,2,4- in unbedeutender Menge auch ein Isomeres, und zwar 1,2,6-Chlordinitrobenzol entsteht, dessen Struktur von mir sicher festgestellt wurde.[1])

Bei der kristallographischen Untersuchung des 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ (es wurde immer in Form der α-Modifikation benutzt) ergab sich, daß die gesättigten ätherischen Lösungen dieses Stoffes bei langsamem Verdunsten zwei Kristallarten ausscheiden. Die eine von ihnen kristallisiert in rhombischen Prismen (Bodewig). Die Form des anderen Typus ist umstehend als Projektion von oben abgebildet.

Die Kristalle des zweiten Typus gelang mir nicht, allseitig entwickelt zu erhalten. Sie erinnern stark an die Oktaeder der Alaune,

[1]) Vergl. S. 262 dies. Abt.

welche sich aus wäßriger Lösung ausscheiden. Die von mir anfänglich konstatierte Schmelzpunktsdifferenz bei Kristallen der beiden Typen erwies sich aber als nicht konstant. (0,01°—0,04°); die Bestimmung der Winkelwerte mit Hilfe des Goniometers zeigte endgültig die Identität der beiden Kristalle an. Sie stellen nur verschiedene Formen einer und derselben Substanz dar, und zwar die prismatische und die domatische Form des rhombischen Systems. Diese Erscheinung ist offenbar mit der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Kristallflächen verbunden. Die Fläche *a* (Fig. 1) erwies sich der Fläche *a'* (Fig. 2) als

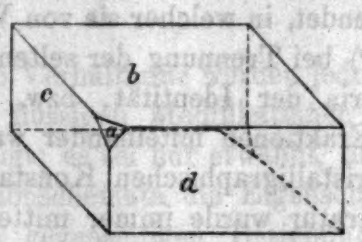


Fig. 1.

Fig. 2.

identisch. Welche der beiden Kristalltypen überwiegend ausgeschieden wird, hängt ab allererst von der Natur des Lösungsmittels; 2. von der Konzentration der Lösungen; 3. von der Temperatur derselben, sowie 4. von der Natur der Beimischungen. Wird die ätherische Lösung der Substanz mit Ammoniak gesättigt, so scheiden sich wohlausgebildete, schön fluoreszierende, bernsteingelbe Kristalle von fast ausschließlich domatischem Typus aus. Der kristallographischen Untersuchung gemäß stellen diese Kristalle das unveränderte 1,2,4-Chlordinitrobenzol dar. Ihr Schmelzpunkt (51,8°) liegt aber um 1,8° höher, als der normal erhaltene (50°). Die Verunreinigungen und Beimischungen erniedrigen gewöhnlich den Schmelzpunkt der Stoffe. Dieser Fall wird offenbar durch eine geringe Beimischung eines gelben hochschmelzenden und mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol isomorphen Stoffes bedingt.[1]) Diese Beimischung ist aber der Analyse unzugänglich.[2])

0,2012 g Substanz gaben 24,7 ccm N bei 16° und 742 mm.
0,0981 g Substanz gaben 12,0 ccm N bei 16° und 744 mm.
0,1255 g Substanz gaben 0,0863 g AgCl.
0,2337 g Substanz gaben 0,1628 g AgCl.

---

[1]) Die Beimischung ist ihrer Färbung und Bildungsweise nach wahrscheinlich als 2,4-Dinitroanilin aufzufassen. Das letztere schmilzt bei 182°. So erhielt Klemm bei 4—5stündigem Behandeln des 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 100°—120° das erwähnte 2,4-Dinitranilin dies. Journ. [2] **21**, 145; Jahresber. 1870, S. 521. Vergl. Schaumann, Ber. **12**, 1345.

[2]) Diese Beobachtung ist mir später von Wichtigkeit geworden. Vgl. darüber S. 275 der nachfolgenden Abhandlung.

	Berechnet für $C_6H_3O_4N_2Cl$:	Gefunden:	
N	13,86	13,89	13,88 %
Cl	17,50	17,00	17,22 „ .

III. Mitteilung.[1])

Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden chemisch-isomeren 2,4-Dinitrophenole.

Die Wirkung der verschiedensten Katalysatoren (J; HNO_2; C_2H_5ONa; KOH; NH_3, usw.) auf Isomerisationsprozesse der aromatischen Verbindungen wurde von mir studiert; man hoffte, ein und denselben Stoff unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen und unter Mitwirkung eines Katalysators in zwei eigentümlichen chemisch-isomeren Modifikationen zu erhalten. Tatsächlich gelang es mir, das 2,4-Dinitrophenol in zwei chemisch-isomeren Modifikationen zu erhalten. Die eine ist schon längst bekannt, die Konstitution der anderen, bis jetzt noch nicht bekannten, ist jedoch wegen der geringen Ausbeute unaufgeklärt geblieben.

Die theoretischen Voraussetzungen dieser Versuche werden wieder erst später an anderer Stelle besprochen werden.

Darstellung der beiden 2,4-Dinitrophenole und die Eigenschaften derselben.

In eine ätherische oder alkoholische Lösung des 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ leitet man bei 0° unter ständigem Umrühren einen im Natronkalkturm vorher getrockneten Ammoniakstrom bis zur Sättigung ein. Wie von mir auch durch Analyse sicher nachgewiesen wurde, wird das 1,2,4-$Cl(NO_2)_2C_6H_3$ bei dieser Bearbeitung fast gar nicht verändert.[2]) Die intensiv rot gefärbte Lösung filtriert man, wenn nötig, ab, und behandelt sie bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter Kalilauge. Beim Ansäuern dieser alkalischen Lösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung wird ein Phenolderivat — und zwar das 2,4-Binitrophenol — zum Teil ausgefällt. Man filtriert es ab (kleine, fast farblose, seidenweiche, papierglänzende Nädelchen), wäscht es sorgfältig mit verdünnter

---

[1]) Vgl. Fußnote 1 oben S. 260.

[2]) Vgl. oben S. 274.

Essigsäure und mit wenig kaltem Wasser aus und läßt es im Vakuum über Schwefelsäure 10 Stunden lang stehen. Die Ausbeute ist sehr gering.

Zur weiteren Reinigung kristallisiert man die Substanz aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Blutkohle um. Aus diesem Lösungsmittel scheiden sich lange, harte, stark lichtbrechende, durchsichtige, kaum hellgrünlich gefärbte, schön fluoreszierende Nadeln der Substanz ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 84,1° und bleibt bei weiteren Kristallisationen unverändert. Sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Äther auf; in kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Aus konzentrierten alkoholischen Lösungen fällt sie nach Wasserzusatz als mikrokristallinische, vollkommen farblose Masse zum größten Teil aus. Ihre konzentrierten alkoholischen Lösungen reagieren auf Lackmuspapier deutlich sauer; in wäßrigen Laugen löst sich aber der Stoff nur beim Erwärmen leicht auf. Seine alkalischen Lösungen sind immer dunkelgelb gefärbt, die konzentrierten alkoholischen dagegen hell grünlich. Diese alkoholischen Lösungen färben sich bei sehr vorsichtigem Zutröpfeln der verdünnten Kalilauge anfangs hellrosa; allein diese Färbung verschwindet bald von selbst, sofort beim Erwärmen oder weiterer Hinzufügung von ein paar Tropfen der Lauge, indem sie in gewöhnliche dunkelgelbe Färbung übergeht. Ferrichlorid fällt aus alkoholischen Lösungen der Substanz eine schwarzbraune Masse des Eisensalzes aus, welches beim Trocknen die Form glänzender, hellgelb gefärbter Nädelchen annimmt. Das Kalisalz kristallisiert ohne Wasser und ist rötlichgelb gefärbt. Kleine glänzende Nädelchen, die im durchfallenden Lichte violett erscheinen. Dieses Kalisalz löst sich in Wasser ungemein leicht, (fast zerfließt es); in Alkohol ist es kaum löslich; in Äther ist es so gut wie unlöslich.

Analyse der ursprünglichen Substanz.

0,4171 g Substanz gaben 0,5999 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.
0,1172 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 21° und 740 mm.

	Berechnet für $C_6H_4O_5N_2$:	Gefunden:
C	39,11	39,22 %
H	2,19	2,32 „
N	15,25	15,13 „.

Somit ist sicher nachgewiesen worden, daß die von mir erhaltene Substanz das 2,4-Dinitrophenol bzw. ein Isomerisationsprodukt darstellt. Seine alkoholischen Lösungen, sowie die Schmelzflüsse sind deutlich grün gefärbt. Aus Ätherlösungen kristallisiert es in Form flacher glimmerartiger, glasdurchsichtiger, farbloser Häutchen.

Ausschluß der physikalischen Isomerie.

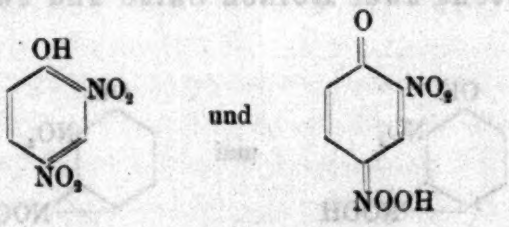
Die erstarrten Schmelzflüsse der Substanz schmelzen bei nochmaligem Erwärmen wieder bei 84,8°. Das bis jetzt bekannte 2,4-Dinitrophenol wurde von mir auf übliche Weise ohne Mitwirkung des Ammoniaks dargestellt. Es schmilzt — in Übereinstimmung mit Literaturangaben — bei 113°—114°.

Die Kristalle beider 2,4-Dinitrophenole verwandeln sich bei fortdauernder Berührung nicht ineinander, auch nicht beim Erwärmen des Gemisches bis zur Schmelztemperatur.[1]) Der Schmelzpunkt dieser Mischungen liegt tiefer als derjenige der höher schmelzenden Modifikationen. Aus den gesättigten Lösungen scheidet sich immer die ursprünglich aufgelöste Form aus, aber nicht diejenige, deren Kriställchen zur erwähnten Lösungen eingeimpft wurden.[2])

Somit ist gegebenenfalls die physikalische Isomerie ausgeschlossen. Es zeichnen sich aber die Alkalisalze der beiden Isomeren nicht nur durch ihre wesentlich verschiedene Färbung aus, sondern auch durch den verschiedenen Kristallwassergehalt. Das chemische Verhalten derselben ist also auch verschieden. Somit liegt kein Zweifel vor, daß die Isomerie in gegebenem Falle tatsächlich die chemische Isomerie ist.

Über die chemische Konstitution der beiden 2,4-Dinitrophenole.

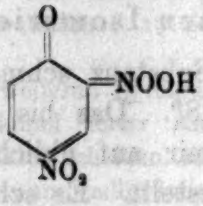
Beim heutigen Stande der Chemie könnten wir uns die Isomerie zweier 2,4-Dinitrophenole allererst in folgender Weise vorstellen:



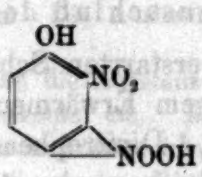
[1]) Vgl. darüber O. Lehmann: „Molekularphysik", Bd. II (1888).

[2]) Vgl. darüber K. Schaum: „Die Arten der Isomerie". Habilitationsschrift. Marburg.

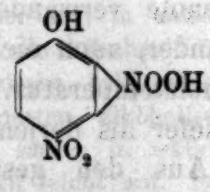
bezw.



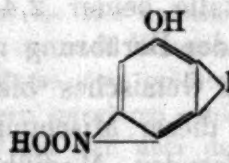
oder aber:



bezw.



bezw.

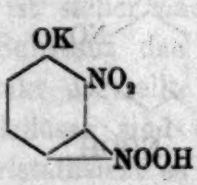


Die chinoïde Konstitution scheint im gegebenen Falle aus folgenden Gründen ausgeschlossen zu sein. Die beiden isomeren Verbindungen beziehen sich ihren verschiedenen Eigenschaften und Farbenabstufungen der Alkali- und Eisensalze nach unzweifelhaft auf die Verbindungen eines und desselben Typus; die normale und die chinoïde Modifikation des 2,4-Dinitrophenols müßten aber einige voneinander wesentlich verschiedene Eigenschaften aufweisen.

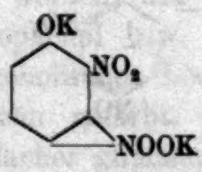
Was die tautomeren Formen des 2,4-Dinitrophenols mit der Pseudosäurengruppe:

$$>N:O$$
$$OH$$

anbetrifft, so ist auch sie im gegebenen Falle als sehr unwahrscheinlich zu betrachten. Käme der einen isomeren Substanz die Konstitution der Pseudosäure zu, so müßte ja sie wenigstens zwei Reihen Salze und zwar beispielsweise



und

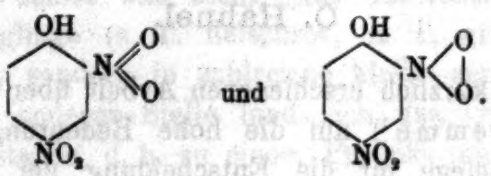


liefern.

Die entsprechenden von mir mit beiden isomeren 2,4-Dinitrophenolen ausgeführten Untersuchungen verliefen aber

negativ. Die beiden Säuren sind imstande, nur ein einziges Äquivalent des Alkali zu binden.[1])

Die Konstitution derselben bleibt somit bis jetzt unaufgeklärt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch hier[2]) die Isomerie am besten durch den Bau der Nitrogruppe erklärt werden könnte, und zwar folgenderweise:



[1]) Die entsprechenden Analysendaten sind verloren gegangen.
[2]) Vgl. S. 272 vorl. Abh.

Beitrag zur Frage der Kaolinbildung;

von

O. Hähnel.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über Kaolinbildung weist H. Stremme[1]) auf die hohe Bedeutung hin, welche analytische Belege für die Entscheidung der Frage haben: Wie entsteht technisch verwertbarer Kaolin? Bisher ist das Problem der Kaolinbildung, obwohl chemisch definiert, fast immer nur mineralogisch behandelt worden. Die chemische Kenntnis des Prozesses ist auf die Zersetzung des Feldspates zu Kaolinit beschränkt geblieben.

Das Mineral Kaolinit ist aber in dem zur Porzellanbereitung verwendeten Rohkaolin, dem Kaolin auf primärer Lagerstätte, nur ein Bestandteil, wenn auch unter vielen der wichtigste. In stärkerem Maße ist es an der Zusammensetzung des Kaolintones auf der sekundären Lagerstätte beteiligt, dem Ausschlämmungsprodukt aus dem primären Rohkaolin. Wenn wir uns aber in chemischer Hinsicht über die Bildung der Kaolingesteine unterrichten wollen, dann genügt es keineswegs, lediglich den Chemismus der Mineralbildung zu berücksichtigen.

Stremme hat zuerst einen Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Rohkaoline mit denen der analogen Verwitterungsprodukte nach den aus der Literatur zusammengestellten Daten gebracht. Es befand sich aber unter seinen Angaben keine über unzersetzte, verwitterte und kaolinisierte Proben desselben Gesteines von möglichst demselben Fundort. Mit nachstehend verzeichneten Analysen von Mineralien, die von Herrn Dr. Stremme gesammelt worden sind, bin ich in der Lage, diese Lücke auszufüllen.

---

[1]) Ztschr. für prakt. Geol. 14, 122 (1908).

Die Gesteinsproben der ersten drei Analysen stammen aus einem Steinbruch von Neu-Ragoczi bei Halle und zeigen ein und denselben Porphyr in verschiedenen Zuständen der Zersetzung. Der in diesem Steinbruch anstehende, gröber kristallinische, rote Porphyr war nach oben hin stellenweise ausgebleicht und gelblichweiß geworden, „halb kaolinisiert". Der Porphyr selbst war nicht ganz unzersetzt; die großen Feldspatsprenglinge (z. T. fleischrot, z. T. grünlich) hatten keine großen, sondern in zahlreiche kleine zerlegte Kristallflächen. An anderer Stelle fand sich das Gestein in verwittertem Zustande, d. h. zu einem Produkt umgewandelt, das aus einem Gemenge von braunen Porphyrbrocken in allen Größen mit brauner, lehmiger Feinerde dazwischen bestand.

Die Analysen sind wasserfrei berechnet. Eine Wasserbestimmung ist stets gesondert vorgenommen worden.

1. Verwitterter Porphyr		2. Unzersetzter Porphyr		3. Halbkaolinisierter Porphyr	
SiO_2	70,98 %	SiO_2	72,9 %	SiO_2	75,0 %
Al_2O_3	15,50 „	Al_2O_3	15,4 „	Al_2O_3	18,72 „
Fe_2O_3	3,21 „	Fe_2O_3	2,89 „	Fe_2O_3	1,2 „
MgO	Spuren	MgO	—	MgO	—
CaO	0,72 %	CaO	0,41 „	CaO	0,2 „
K_2O	4,70 „	K_2O	4,40 „	K_2O	2,31 „
Na_2O	5,01 „	Na_2O	5,11 „	Na_2O	2,78 „
	100,12 %		101,11 %		100,21 %
H_2O	2,21 „	H_2O	0,5 „	H_2O	1,03 „

Vergleicht man die drei Analysen miteinander, so zeigt sich zwischen den halbkaolinisierten und dem verwitterten Porphyr ein ganz erheblicher Unterschied. Während bei der teilweisen Umwandlung des Porphyrs zu Kaolin der Alkaligehalt von 9,5 % auf 5 %, d. h. nahezu um die Hälfte abgenommen hat, ist er bei der Verwitterung fast derselbe geblieben. Im ersteren Fall hat ferner ganz im Gegensatz zur Verwitterung eine beträchtliche Anreicherung an Tonerde, von 15,4 % auf 18,7 %, und auch an Kieselsäure, von 72,9 % auf 75 %, stattgefunden.

Endlich hat sich bei beiden Vorgängen das Eisen ganz verschieden verhalten. Bei der Verwitterung hat der Eisengehalt ein wenig zugenommen, bei dem anderen Vorgang aber

sehr stark abgenommen, und zwar von 2,9 % bis auf 1,2 %. Das Verhalten des Eisens ist nicht nur ein quantitativ, sondern auch ein qualitativ verschiedenes gewesen. Bei der Verwitterung ist es als Ferriverbindung fixiert worden. Da in dem anderen Fall starke Säuren das Eisen in der Ferriform nicht fortgeführt haben können, da sonst auch Tonerde hätte gelöst werden müssen, so ergibt sich, daß bei der Kaolinisierung die Auslaugung als Ferrosalz unter Einwirkung schwacher Säuren stattgefunden hat, entweder nur unter Luftabschluß, oder bei Gegenwart reduzierender Substanzen. Für das letztere spricht übrigens die graue, beim Glühen verschwindende Färbung des kaolinisierten Gesteins, die auf organische Beimengungen schließen läßt.

Etwa 500 m von diesem Steinbruch entfernt, befand sich eine Kaolingrube, die z. T. zugeworfen war. Am Rande lag der weiße Rohkaolin aufgehäuft, von dem ebenfalls eine Probe analysiert wurde.

4. Rohkaolin.

SiO_2	77,9 %
Al_2O_3	21,0 „
Fe_2O_3	0,44 „
MgO	— „
CaO	— „
K_2O	0,81 „
Na_2O	0,90 „
	101,05 %
H_2O	3,1 „.

Nimmt man für diesen Rohkaolin an, daß seine Zusammensetzung im unzersetzten Zustande dieselbe gewesen ist, wie die des 500 m davon geschlagenen frischen Prophyrs, so zeigen sich die besonderen Merkmale der Kaolinisierung, und damit der Unterschied von der Verwitterung noch viel schärfer. Hier hat der Tonerdegehalt um 5,6 % und der Kieselsäuregehalt um 5 % zugenommen, während der Alkaligehalt von 9,5 % bis auf 1,7 % abgenommen hat. Das Eisen ist fast vollkommen, bis auf 0,5 % ausgelaugt worden. Auch enthält dieser Kaolin Spuren organischer Beimengung.

Die Analysen zeigen also deutlich, daß die Kaolinisierung (die Bildung von Rohkaolin) in der Tat von der Verwitterung in chemischer Hinsicht wesentlich unterschieden ist.

Die Halleschen Kaoline sind, wie Wüst[1]) nachgewiesen hat, Gebilde der tertiären Landoberfläche, und zwar, nach der Annahme von Stremme, unter Mooren entstanden. Die Moore sind an vielen Stellen bei Halle als Braunkohle noch heute erhalten, und wo Braunkohle den dortigen Porphyr bedeckt, ist dieser allenthalben kaolinisiert.

Wenn diese Annahme richtig ist, dann muß der Prozeß der Kaolinisierung auch heutzutage unter Mooren vor sich gehen. In unseren Mittelgebirgen sind vielfach Eruptivgesteine von Mooren überlagert. Die Gesteine sind an solchen Stellen zu grünen oder weißen Tonen zersetzt, die noch massenhaft unzersetzte oder wenig zersetzte Gesteinstrümmer enthalten. Diese Tone sind bisher chemisch kaum untersucht. Stremme hat den Durchschnitt aus drei Analysen von erzgebirgischen Tonen, die aus Graniten und Porphyren entstanden sind, mitgeteilt. Einen ähnlichen Ton von Schierke, der aus dem Brockengranit entstanden ist, habe ich zur Analyse erhalten. J. Täuber hat ihn in 700 m Meereshöhe unter 1 m Humus am Rande eines Chausseegrabens gefunden. Der fast weiße Ton enthielt reichlich unzersetzten Feldspat.

Unzersetzter Brockengranit[2])		Kaolinisierter Granit	
SiO_2	73,31 %	SiO_2	80,2 %
Al_2O_3	13,56 „	Al_2O_3	15,7 „
Fe_2O_3	1,08 „	Fe_2O_3	0,7 „
FeO	1,58 „		
MgO	0,23 „	MgO	0,26 „
CaO	1,17 „	CaO	0,92 „
K_2O	5,81 „	K_2O	0,8 „
Na_2O	3,11 „	Na_2O	1,3 „
	99,85 %		99,88 %
H_2O	0,88 „	H_2O	3,6 „
P_2O_5	0,12 „	P_2O_5	Spuren
		Spuren organischer Beimengung	

[1]) Ztschr. f. prakt. Geol. 13, Heft 1 (1907).

[2]] Die Analyse ist den petrographischen Mitteiluugen aus dem Harz von Erdmannsdörfer entnommen. Die Zahlen sind von mir für wasserfreie Substanz umgerechnet worden. Jahrb. d. geol. Landesanstalt 1906, S. 340.

Der Vergleich dieser beiden Analysen lehrt, daß der Granit bei seiner Zersetzung um 2,1 % an Tonerde und um 7 % an Kieselsäure reicher geworden ist. Der Gehalt an Alkali hat sich von 8,9 % bis auf 2,1 % vermindert und auch das Eisen hat sehr stark, etwa 2 %, abgenommen. Die Zersetzung des Brockengranites ist also in ähnlicher Weise erfolgt, wie die Kaolinisierung. Es ist die Richtung auf Rohkaolin. Reiner Rohkaolin ist allerdings noch ärmer an Alkali und Eisen.

Zusammenfassung.

1. Durch die Analyse ein und desselben Gesteins, das in verwittertem, frischem und kaolinisiertem Zustande vorlag, ist erwiesen, daß Verwitterung und Kaolinisierung chemisch wesentlich von einander unterschieden sind.

2. Das rezente Zersetzungsprodukt des Granites unter Humus bei Schierke kommt dem Rohkaolin in der Zusammensetzung sehr nahe. Wir müssen also den Mooren kaolinbildende Wirkung zusprechen.

Berlin, im August 1908.

Nochmals über Humussäuren;

von

A. J. van Schermbeek.

Die Herren Prof. Dr. Br. Tacke und Dr. H. Süchting haben die Freundlichkeit gehabt, meine Mitteilungen über Humussäuren und meine Kritik der verbesserten Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden oberflächlich zu lesen, und gründen darauf das Urteil, welches sie in ihrer Erwiderung[1]) aussprechen.

Ganz kurz will ich hier aus der Erwiderung dieser Herren den Beweis liefern, daß ich in meinen früheren Mitteilungen kein Wort zu viel gesagt habe, wenn ich mich im Bande 77 auf S. 497 dies. Journ. äußerte:

„Auch die Tackesche Methode, wie auch die Süchtingsche Umgestaltung dieser Methode kümmern sich nicht um das Wesen dieser Säuren."

Ebenso beweisen die Herren, daß ich Recht habe, wenn ich den spezifischen Begriff der „Humussäuren" als einen „wissenschaftlichen Lapsus" bezeichnet habe.

Daß die Herren sich nicht um das Wesen, folglich auch nicht um die Entstehungsart der sogenannten Humussäuren kümmern, geht aus Folgendem hervor.

Im Bande 77, S. 490 u. f. kennzeichne ich die Methode Tackes; welche Verbesserungen Süchting anbrachte, habe ich daselbst ebenfalls angedeutet.

Aus den Mitteilungen dieser Herren geht hervor, daß sie im Boden erwarten:

1. Kohlensäure.

2. Wasserlösliche Säuren, die mit Calcium meist wasserlösliche Salze bilden.

3. Unlösliche Säuren, welche nicht auf Calciumcarbonat einwirken.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 139.

4. Lösliche und unlösliche organische Substanzen, deren Zerfall durch die Anwesenheit von Calciumcarbonat gefördert wird.

Die beiden Forscher gründen die Süchtingsche Exaktheit auf diesen Grundsatz:

„Beim Zerfall hoch komplizierter organischer Substanzen wird nur Kohlensäure und keine andere Säure gebildet."

Wenn die Herren diesen Satz nicht anerkennen, dann fehlt der Süchtingschen Kontrolle jeder Grund.

Jeder, der nur einigermaßen orientiert ist über den Prozeß des Zerfalles organischer Moleküle zu Molekülen einfacheren Baues, weiß doch wohl, daß dieser Zerfall nicht mit einem Sprunge stattfindet, sondern stufenweise. — Säuren, welche sich dabei abspalten, und schließlich Kohlensäure als Endprodukt ergeben, sind in jeder Zerfallphase der Substanz quantitativ im Übergewichte.

Dieses Faktum rechtfertigt dann auch, warum Tacke in seiner Methode das Quantum Kohlensäure, welches im Boden anwesend ist, vernachlässigt.

Tacke bestimmt nur wasserlösliche Säuren im Boden, die mit Calcium lösliche Salze bilden.

Nun sagt sich Süchting, daß die Abspaltung (Zerfall der organischen Materie) während der zwei Stunden des Einwirkens des Calciumcarbonats eine unbedeutende ist, weil die Kontrolle nur ein unbedeutendes Plus an Kohlensäure aufweist. — Dieses Ergebnis läßt aber vermuten, ja mit Sicherheit darauf schließen, daß sich während der Prozedur größere Quantitäten anderer Säuren gebildet haben müssen, von denen ein Teil von diesen Herren als Aciditäts-Erzeuger gemessen wird.

Die Herren antworten auf die Bloßlegung dieses Fehlers nicht; daher bin ich berechtigt, meine Behauptung aufrecht zu erhalten, daß Tacke, sowie Süchting ihre Beweisführung für Süchtings Genauigkeit auf den obigen falschen Grundsatz stützen.

Die Behauptung der Herren, daß ich die erhaltenen Säuremengen auf das Kolloidwasser bezogen habe, ist wohl in einem unbewachten Augenblick der Feder entschlüpft. —

Im Bande 77, S. 495 nehme ich doch Bezug auf die Süchtingschen Zahlen von 50 g eines frischen Bodens. Der wird doch wohl mehr als Kolloidwasser enthalten. — Sind die von diesem Forscher festgestellten höchstens 5,7 g Wasser ausschließlich Kolloidwasser, dann verfügt die Pflanze in dem Boden über kein anderes Wasser und bleibt meine Rechnung noch vollkommen korrekt.

Der Konzentrationsgrad, den ich auf S. 494 daselbst mitteile, bezieht sich aber auf das Wasserquantum, welches der Boden im Exsikkator an konzentrierte Schwefelsäure abgibt.

Hierdurch glaube ich zur Genüge nachgewiesen zu haben, daß die beiden Herren durch ihre Erwiderung die von mir bloßgelegten Fehler nicht aufgeklärt haben.

Was nun die Vorwürfe der Herren anbelangt, auch dabei kann ich nachweisen, daß denselben jede wissenschaftliche Grundlage fehlt; wenn ich auch gerne anerkenne, daß meine Schreibart oft sehr zusammengedrängt ist.

1. Soll ich nicht wissen, daß ein neutralisierter, sauerer Boden wieder unmittelbar Säuren hervorbringen kann.

Da darf ich wohl hinweisen auf Bd. 75 dies. Journ. S. 519 unter 2., wo eben auf diese erneute Säureproduktion sich die Methode stützt, welche ich anwende, um die Mineralkolloide aus einem Bodengemisch hervorzuschaffen.

2. Soll ich mich geäußert haben, daß es keine unlöslichen Säuren im Humusmedium gebe.

Wozu extrahiere ich dann wiederholt mit siedendem, absolutem Alkohol? Doch wohl nur, um die Wachse, Harze, höheren Fettsäuren usw. zu gewinnen. Zugleich aber, um jeden weiteren Zerfall der organischen Substanz zu verhindern, indem der absolute Alkohol der organischen Materie alles Wasser, selbst das Kolloidwasser, entzieht.

Die beiden Herren verhindern eine weitere Spaltung nicht, sondern fördern sie ungemein durch Zusatz von Wasser und von Calciumcarbonat.

Wie bestimmt die Herren sich auch äußern mögen, so hat doch ihre Erwiderung mich in meiner Überzeugung bestärkt, welche dahin geht:

1. Der Begriff „Humussäure“ ist ein unwissenschaftlicher.

2. Die Methode Tacke-Süchting bestimmt die im Boden anwesenden wasserlöslichen Säuren, verstärkt durch das Quantum der Säuren, welche sich während der Prozedur, unter sehr förderlichen Umständen, bilden.

3. Die Süchtingsche Kontrolle der Genauigkeit seines Verfahrens stützt sich auf ein Prinzip, das den einfachsten Grundlagen der Gärungschemie widerspricht.

4. Bis jetzt hat außer mir noch niemand den Vorschlag gemacht, die Azidität eines Bodens auszudrücken durch das wasserlösliche Säurequantum, welches im bestimmten Augenblick in demselben anwesend ist, wobei Erhöhung des Säuregehaltes durch die Laboratoriumsprozedur ausgeschlossen ist.

5. Auch die Tacke-Süchtingsche Aziditätsbestimmung führt zu Ergebnissen, die bezogen auf das Bodenwasser, als physiologische Unmöglichkeiten erscheinen.

Ich bleibe also dabei, den Praktikern der Bodenkultur weiterhin zu empfehlen, die Forschungsergebnisse unserer Spezialisten genau zu prüfen an den allgemein gültigen Naturgesetzen, wie sie von den physico-chemischen und biologischen Koryphäen aufgebaut worden sind.

Stellen sich dabei keine Widersprüche heraus, dann erst dürfen wir solche Forschungsergebnisse in unserer Produktion verwerten.

Wageningen, August 1908.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

85. Zur Kenntnis des Hydroxylamins.

I.

von

E. Ebler und **E. Schott.**[1])

Einleitung.

Die ersten Isomerieerscheinungen bei Stickstoffverbindungen, welche durch stereochemische Verhältnisse erklärt werden mußten, zeigten sich bei den Oximen und Hydroxamsäuren, Verbindungen, deren charakteristischem Bestandteil das Hydroxylamin zugrunde liegt. Über die dieser einfachen anorganischen Substanz zuzuschreibenden Konstitution ist man sich jedoch heute, trotz der Förderung unserer Kenntnisse über die organischen Hydroxylaminverbindungen weniger klar, als zur Zeit der Entdeckung des Hydroxylamins durch W. Lossen[2]) vor 43 Jahren.

Lossen[2]) gab der von ihm entdeckten und in Form von Salzen dargestellten Base die heute noch üblichere Formel $H_2N—OH$, und betrachtete das Hydroxylamin, wie schon der Name sagt, als ein Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Amidogruppe ersetzt ist, welche Formel namentlich verschiedene Reaktionen des Hydroxylamins mit organischen Verbindungen gut erklärt. Weitgehend ist im chemischen Verhalten die Analogie des Hydroxylamins mit dem Wasserstoffsuperoxyd, welche Ähnlichkeit E. Wagner[3])

---

[1]) Vgl. E. Schott, Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins und Hydrazins. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1908.

[2]) Ztschr. f. Chem. [2] **1**, 551 (1865). Ann. Chem. **6**, Suppl. S. 220. Monatsber. d. Berliner Akademie 1865 (Juli). S. 359.

[3]) Journ. russ. phys. Ges. **30**, 721 (1898). Ref. Chem. Centralbl. 1899, I, 244.

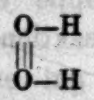
veranlaßte, das Hydroxylamin vom Wasserstoffsuperoxyd durch Ersatz einer Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe abzuleiten; er erklärt so die gleichzeitige Oxydationsfähigkeit und Reduktionsfähigkeit, die das Hydroxylamin besitzt. Nimmt man für das Wasserstoffsuperoxyd die Bi-Hydroxyl-Formel

an, so ist die Wagnersche Hydroxylaminformel identisch mit der Lossenschen. Das Hydroxylamin würde danach als Amido-Hydroxyl die Mittelstellung einnehmen zwischen dem Bi-Hydroxyl (Wasserstoffsuperoxyd) und dem Di-Amid (Hydrazin).

Trotzdem man von diesen 3 Stoffen das Hydrazin am wenigsten lange kennt, ist die für es angenommene Formel sicherer, als die Hydroxylamin- und Wasserstoffsuperoxydformeln, und die einzige für das Hydrazin außerdem in Betracht kommende Formulierung mit fünfwertigem Stickstoff:

ist nach dem chemischen Verhalten des Hydrazins und nach dem von R. Bach[1]) und von J. W. Brühl[2]) untersuchten optischen Verhalten des Hydrazins und seiner Derivate unwahrscheinlich.

Die tatsächlich sehr weitgehende Ähnlichkeit zwischen Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd im chemischen Verhalten verlor ihren äußeren Ausdruck, als J. W. Brühl[3]) im Jahre 1895 auf Grund seiner optischen Messungen dem Wasserstoffsuperoxyd die Formel

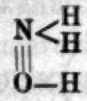


mit zwei vierwertigen Sauerstoffatomen erteilte. Sucht man die Analogien zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin durch ein anderes Formelbild für das letztere zum Ausdruck zu bringen, indem man z. B. nach der weiter oben

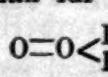
---

[1]) Ztschr. physik. Chem. 9, 257 (1892).
[2]) Daselbst 22, 373 (1897). Ber. 30, 162 (1897).
[3]) Ber. 28, 2847 (1895).

erwähnten Anschauung von Wagner[1]) ein OH durch NH_2 ersetzt, so kommt man zu einer Strukturformel



mit fünfwertigem Stickstoff und vierwertigem Sauerstoff für das Hydroxylamin, die schon wegen der hervorragenden basischen Eigenschaften des Hydroxylamins auszuschließen ist, da sie keine Möglichkeit zur Addition von Säuren ersehen läßt, und die Annahme, daß die Salze des Hydroxylamins mit Säuren Molekülverbindungen seien, äußerst unwahrscheinlich ist. Die Ähnlichkeit zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin läßt sich im Formelbilde aber leicht wieder zum Ausdruck bringen, wenn man für das erstere die Formel



mit einem zwei- und einem vierwertigen Sauerstoffatom annimmt, welche ebenfalls den optischen Konstanten Rechnung trägt, zuerst von Kingzett[2]) aufgestellt, aber von Brühl[3]) als gänzlich haltlos verworfen und neuerdings von N. Tarugi und E. Bonfitto[4]) wieder bevorzugt wurde.[5])

---

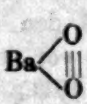
[1]) Siehe S. 289 a. a. O.

[2]) Chem. News. 46, 41 u. 183 (1882). J. Soc. Chem. Ind. 9, 3 (1890).

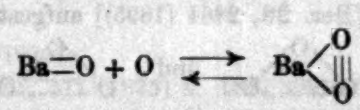
[3]) Ber. 28, 2851. Anm. 1 (1895).

[4]) Chem.-Ztg. 31, 927 (1907). [Sitzungsbericht der „Societá chimica di Roma" vom 21. Juli 1907.]

[5]) Uns erscheint diese wenig beachtete Kingzettsche Formel für das Wasserstoffsuperoxyd aus folgender Überlegung annehmbarer als die Brühlsche Wasserstoffsuperoxydformel. Den Peroxydaten, den Salzen des Wasserstoffsuperoxyds, z. B. Baryumsuperoxyd, müßte nach Brühl die Formel

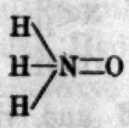


zukommen und bei der Bildung und dem Zerfall des Peroxydates im Sinne der Gleichung:



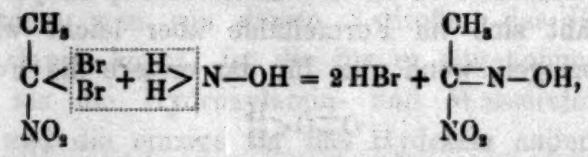
müßte eine Ringbildung bezw. Ring-Lösung stattfinden, die sehr unwahrscheinlich erscheint. Dagegen erscheint dieser Prozeß bei Anwendung der anderen Wasserstoffsuperoxydformel viel einfacher als Anlagerung bezw. Abspaltung von Sauerstoff, ohne daß man sich dabei eine Weg-

Nimmt man im Hydroxylamin fünfwertigen Stickstoff und zweiwertigen Sauerstoff an, so gelangt man zu einer Konstitutionsformel:

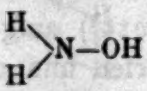


für das Hydroxylamin, welche auf den ersten Blick die Ähnlichkeit mit der zuletzt erwähnten Wasserstoffsuperoxydformel ersehen läßt.

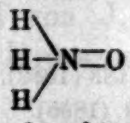
Gelegentlich eines Konstitutionsbeweises der Äthylnitrolsäure durch deren Synthese aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin nach der Gleichung:



bemerkt Victor Meyer[1]), daß die hier für das Hydroxylamin gebrauchte Konstitutionsformel



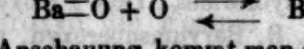
gegenüber der ebenfalls denkbaren Formel



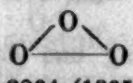
als bewiesen angesehen werden könne, weil letztere Formel die basischen Eigenschaften des Hydroxylamins weniger einfach

---

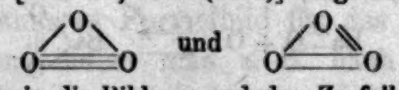
lösung der Bindung des Sauerstoffs am Baryum vorzustellen braucht:



Auf Grund dieser Anschauung kommt man auch zu einer Formel O=O=O für das Ozon, welche einerseits den optischen Konstanten des Ozons Rechnung trägt und andererseits vor der älteren Ozonformel



und den von Brühl [Ber. 28, 2864 (1895)] aufgestellten Ozonformeln

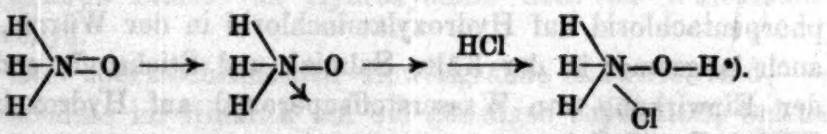


den Vorzug hat, daß sie die Bildung und den Zerfall des Ozons einfacher illustriert:

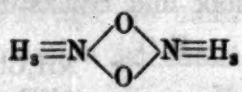
[1]) Ann. Chem. 175, 127 (1875).

erkläre, und außerdem ausdrücken würde, daß die drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins gleichwertig sind. Dies widersprach jedoch den damals bekannten Tatsachen, denn Lossen[1]) hatte kurz vorher zwei isomere Benzoyl-Anisyl-Derivate des Hydroxylamins, $NHO(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)$, dargestellt, deren Existenz bei Anwendung der Formel $O{=}N{\equiv}H_3$ unverständlich wäre. Zu dem letzten Einwand ist zu bemerken, daß man viele Isomerien bei den Hydroxamsäuren jetzt stereochemisch erklärt, und daß Lossen[2]) zeigen konnte, daß alle drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins sich bei Substitutionen verschieden verhalten, eine Tatsache, die sich ohne Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen weder mit der NH_2OH-Formel, noch mit der $H_3N{=}O$-Formel erklären läßt.

Zu dem Einwand Viktor Meyers[3]), daß sich die basischen Eigenschaften des Hydroxylamins mit der $H_3{\equiv}N{=}O$-Formel weniger gut erklären lassen, ist zu bemerken, daß bei der Reaktion mit Säuren nur eine Auflösung der Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbindung und Anlagerung der Säure an die frei gewordenen Valenzen anzunehmen ist, um zu dem gebräuchlichen Formelbilde der Salze des Hydroxylamins zu gelangen:



Donath[5]) verwirft auf Grund des Verhaltens des Hydroxylamins gegen alkalische Kupferlösung und gegen Nitrite die Hydroxyl-Formel, und glaubt dem Hydroxylamin wegen seiner schwierigen Verflüchtigung die verdoppelte Formel:

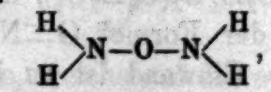


erteilen zu müssen. Diese Formel kommt jetzt gar nicht mehr in Betracht, da Lobry de Bruyn[6]) nach der Gefrierpunkts-

[1]) Ber. 6, 1393 (1873).
[2]) Ann. Chem. 175, 271 (1875) u. 186, 1 (1877).
[3]) A. a. O. S. 292.
[4]) Siehe S. 296 und ff. dieser Arbeit.
[5]) Ber. 10, 766 (1877) u. Wien. Akad. Ber. 75, (2. Abt.), 566 (1877).
[6]) Recueil des traveaux chimiques de Pays-Bas 11, 26 (1892).

methode von Raoult das Molekulargewicht des Hydroxylamins zu 33 ermittelte.

Aus demselben Grunde und auch schon durch die Elementarzusammensetzung ist eine von M. Divers[1]) aufgestellte Hydroxylaminformel:



welche das Anhydrid des Hydroxylamins darstellen würde, nicht mehr zu diskutieren.

S. S. Kotolow[2]) glaubte aus dem Umstand, daß die zu erwartende Reaktion zwischen Hydroxylamin und Ammoniak unter Bildung von Hydrazin und Wasser unter den verschiedensten Bedingungen nicht erfolgt, schließen zu müssen, daß Hydroxylamin keine Hydroxylgruppe enthält, ein Schluß, der wohl wenig Beweiskraft hat.

Nach S. Tanatar[3]) soll schweflige Säure durch Hydroxylamin in saurer Lösung glatt zu Schwefelsäure oxydiert werden, wobei im Sinne der Gleichung:

$$H_2SO_3 + NH_3O.HCl = NH_4.HSO_4 + HCl$$

das Hydroxylamin vollständig zu Ammoniak reduziert wird; ferner entsteht nach Tanatar bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydroxylaminchlorid in der Wärme, und auch langsamer in der Kälte Salmiak und Stickstoff, und bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Hydroxylamin Stickstoff und Salpetersäure.

Bei der Reaktion mit Phosphorpentachlorid nimmt Tanatar, ohne irgend ein Zwischenprodukt beobachtet zu haben, die intermediäre Bildung von salzsaurem Diimid an, das sich dann weiter in Ammoniak und Stickstoff spalten soll:

$$NH_3O.HCl \xrightarrow{-H_2O} NH_2Cl = NH.HCl$$
$$3\,NH = NH_3 + N_2.$$

Aus allen drei Reaktionen folgert Tanatar eine Ähnlichkeit zwischen Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd.

Was die erste Reaktion betrifft, so hat F. Raschig[4]) schon 12 Jahre vor Tanatar nachgewiesen[5]), daß die Reaktion

---

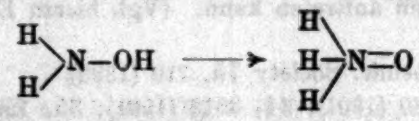
[1]) Chem. Soc. 1884, I, 19. [2]) J. B. 1891, 425.
[3]) Ber. 32, 241 (1899). [4]) Ber. 32, 394 (1899).
[5]) Ann. Chem. 241, 161—252. Ber. 20, 587 (1887).

zwischen Hydroxylamin und schwefliger Säure kein Oxydationsvorgang ist, sondern daß vielmehr in glatter Kondensation Amidosulfonsäure entsteht, aus welcher unter Umständen durch nachträgliche Spaltung und Wasseraufnahme Tanatar Ammoniumbisulfat erhalten haben könnte.

Zu den beiden anderen, von Tanatar zur Aufklärung der Konstitution des Hydroxylamins herangezogenen Reaktionen bemerkt J. W. Brühl[1]), daß man gerade aus diesen beiden Reaktionen keinerlei Schlüsse auf die Konstitution des Hydroxylamins und seinen Beziehungen zum Wasserstoffsuperoxyd ziehen kann, denn der von Tanatar keineswegs aufgeklärte Reaktionsverlauf ist offenbar ein sehr komplizierter.

J. W. Brühl, der bekanntlich die Ansicht vertritt, daß es für gewisse einfache anorganische Körper, wie den molekularen Stickstoff und das Stickoxydul, eine Formel im Sinne der Strukturlehre überhaupt nicht gibt, rechnet gerade das Hydroxylamin nicht zu dieser Klasse von Körpern, sondern erteilt ihm, auf Grund der spektrometrischen Messungen am freien Hydroxylamin[2]), die Formel $NH_2—OH$, und sieht im Hinblick auf die spektrochemischen Konstanten des Wasserstoffsuperoxyds[3]) eine „grundsätzliche Wesensverschiedenheit des inneren Baues von Hydroxylamin und von Wasserstoffsuperoxyd."

Die spektrochemischen Beweisgründe Brühls sind, — insbesondere im Hinblick auf die günstigen Ergebnisse, welche die spektrochemische Methode bei der Erledigung vieler Konstitutionsfragen bei organischen Verbindungen gezeitigt hat, — gewiß äußerst triftige, jedoch sind sie nur durch Messungen am freien Hydroxylamin gewonnen und gelten daher nur für solches; sie lassen die Frage, ob nicht bei der Salzbildung mit Säuren eine Tautomerisation im Sinne der Formeln:



eintritt, vollkommen ungelöst.[4])

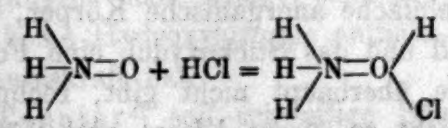
[1]) Ber. 32, 507 (1899). [2]) Ber. 26, 2508 (1893).

[3]) Ber. 28, 2847 (1895).

[4]) Auch für das freie Hydroxylamin ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß es in zwei tautomeren, physikalisch voneinander

An dieser Stelle möchten wir unsere Ansicht über das Hydroxylamin dahin aussprechen, daß das Hydroxylamin tautomer ist im Sinne der beiden obigen Formeln. Es verhält sich in alkalischer Lösung, also in den Fällen, in denen es die Rolle einer Säure spielt, wie Amido-Hydroxyl ($H_2N—OH$) und in saurer Lösung, also in den bekannten Hydroxylaminsalzen mit Säuren, wie Ammoniak-Oxyd ($H_3N{=}O$).

Nach dieser Auffassung hat man sich die Bildung der Hydroxylaminsalze nicht, wie auf S. 293 angedeutet wurde, durch Auflösung der Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbildung vorzustellen, sondern muß eine Addition beider Säure-Ionen an das doppelt an den Stickstoff gebunden bleibende Sauerstoffatom annehmen:



Nach dieser Auffassung sind die Hydroxylaminsalze Oxoniumsalze, Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff. Nach unseren jetzigen Anschauungen über den Wechsel der Valenz, nach der Stellung des Sauerstoffs im periodischen System der Elemente und nach den Untersuchungen von Collie und Tickle[1]), Baeyer und Villiger[2]), P. Walden[3]), J. Walker[4]), A. Coehn[5]), O. Sackur[6]), Wallach[7]), Kablukoff[8]) u. a. hat die Annahme von vierwertigem Sauerstoff nichts gezwungenes mehr.

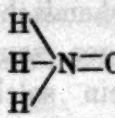
Einer Anschauung A. Werners[9]) folgend, lassen sich die Oxoniumsalze auch ohne die Annahme vierwertigen Sauerstoffs deuten, indem man annimmt, daß der Sauerstoff in denjenigen Verbindungen, in welchen er zweiwertig wirkt, noch eine un-

---

verschiedenen Formen auftreten kann. (Vgl. hierzu E. Schott, a. a. O., S. 64—71.)

[1]) Transact. chemic. Society 75, 710 (1899).
[2]) Ber. 34, 2680 (1901); 34, 3612 (1901); 35, 1201 (1902).
[3]) Ber. 34, 4190 (1901).
[4]) Z. physik. Chem. 4, 321 (1889).
[5]) Ber. 35, 2673 (1902). [6]) Ber. 35, 1242 (1902).
[7]) Ann. Chem. 225, 297 (1884) und 246, 280 (1888).
[8]) Z. physik. Chem. 4, 429 (1889).
[9]) Ann. Chem. 322, 296 (1902).

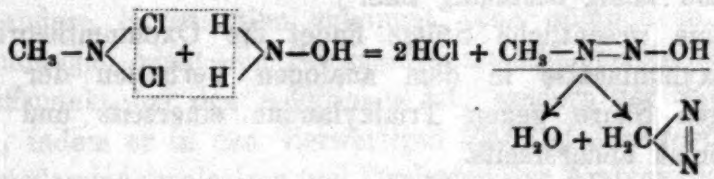
gesättigte Nebenvalenz[1]) besitzt, deren Absättigung in mannigfaltiger Weise erfolgen kann. Diese Anschauung läßt sich ohne weiteres auf die Salze des Hydroxylamins übertragen, und hat den weiteren Vorteil, daß sie einige anormale Salze des Hydroxylamins, auf die wir später[2]) noch eingehend zu sprechen kommen, besser erklärt. Den Salzen des Hydroxylamins käme danach folgende Formel zu:



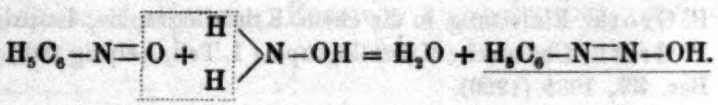
. . . . . H-Säureanion.

Die bekannten Umsetzungen des Hydroxylamins mit organischen Substanzen, insbesondere die Bildung von Oximen, Hydroxamsäuren (bzw. Hydroximsäuren) und die Bildung von Nitrolsäuren aus Dibromnitrokörpern und Hydroxylamin[3]) sprechen unzweifelhaft für die NH_2OH-Formel; diese Tatsachen stehen im besten Einklang mit der soeben erörterten Ansicht, da man bei der praktischen Darstellung dieser Hydroxylaminderivate fast ausnahmslos in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumalkoholat, also in alkalischer Lösung arbeitet.

Auch die von **E. Bamberger und E. Renauld** beschriebene[4]) Bildung von Diazomethan aus Dichlormethylamin und methyl-alkoholischem Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriummethylat spricht aus ebendemselben Grunde für die Formel $H_2N—OH$ in alkalischer Lösung, ebenso wie die Bildung von Isodiazobenzol aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin:



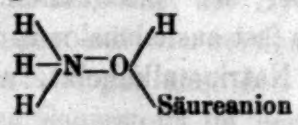
und:



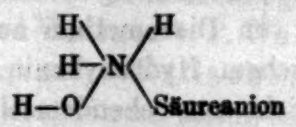
[1]) Ann. Chem. 322, 261 (1902).
[2]) Siehe S. 307 u. f. dieser Arbeit.
[3]) V. Meyer, Ann. Chem. 175, 127 (1875).
[4]) Ber. 28, 1682 (1895).

Die Annahme vierwertigen Sauerstoffs in den Säuresalzen des Hydroxylamins fordert einen grundsätzlichen Wesensunterschied zwischen Ammonium- und Hydroxylaminsalzen, der auf jeden Fall größer sein müßte, als der zu erwartende Unterschied zwischen diesen beiden Körperklassen, wenn man die Hydroxylaminsalze einfach als Hydroxyl-Substitutionsprodukte der Ammoniumsalze auffaßt. In den kristallographischen Werten, die bekanntlich von der chemischen Konstitution leicht und nach neueren Untersuchungen von Groth[1]) auch gesetzmäßig beeinflußt werden, ist ein solcher prinzipieller Unterschied schon beobachtet worden, denn das Hydroxylaminchlorhydrat zeigt in seinen monoklinen Kristallen keinerlei Beziehungen zum Ammoniumchlorid, während bei den Halogeniden des alkylsubstituierten Ammoniums von Groth und Wagner[2]) kristallographische Beziehungen festgestellt werden konnten.

Die Formulierung



für die Hydroxylaminsalze ist der Formulierung



auch deshalb vorzuziehen, weil nach A. Lachmann[3]) Verbindungen mit zwei negativen Radikalen an fünfwertigem Stickstoff wenig beständig sind.[4])

Eine wesentliche Stütze findet die Oxoniumtheorie der Hydroxylaminsalze in dem analogen Verhalten der unterchlorigen Säure gegen Trialkylamine einerseits und gegen Ammoniak andererseits.

---

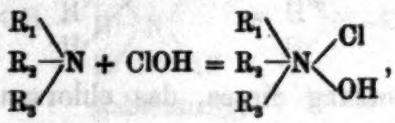
[1]) P. Groth, Einleitung in die chem. Kristallographie, Leipzig 1904.

[2]) P. Groth, Chemische Kristallographie I. Teil, Leipzig 1906, S. 168.

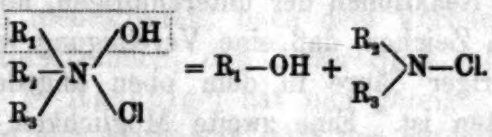
[3]) Ber. 33, 1035 (1900).

[4]) Auch die Dihalogenadditionsprodukte tertiärer Basen sind Stoffe von nicht annähernd der Beständigkeit des salzsauren Hydroxylamins. (vergl. J. Remsen, Amer. Chem. Soc. 18, 91. Norris, Amer. Chem. Soc. 20, 51. Fries, Ann. Chem. 346, 128. Hantzsch u. W. Graf, Ber. 38, 2157 (1905).

R. Willstädter[1]) beobachtete, daß bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine unter Abspaltung eines Moleküls Alkohol Dialkylaminchloride entstehen, die mit den Produkten der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf sekundäre Amine identisch sind und die sich leicht durch Reduktion in sekundäre Basen umwandeln lassen. Willstädter erklärt das Zustandekommen dieser Verbindungen unter der Annahme, daß in der ersten Phase der Reaktion unterchlorige Säure an das tertiäre Amin addiert wird:



ebenso wie bei der von J. v. Braun[2]) beobachteten Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine; und daß weiterhin diese unbeständige Ammoniumverbindung unter Abspaltung eines Alkohols und Bildung des Dialkylaminchlorids zerfällt:



Diese unbeständigen Zwischenprodukte können nicht identisch sein mit den ihnen isomeren, aber sehr beständigen salzsauren Salzen der Trialkylaminoxyde[3]), denen man bis dahin dieselbe Struktur zusprach.

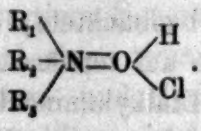
Willstädter sagt darüber:

„Weit wahrscheinlicher erscheint es mir indessen auf Grund unserer Versuche, daß den Derivaten der Aminoxyde eine andere Konstitution zukommt, daß nämlich in diesen Verbindungen nicht die Stickstoffsauerstoffdoppelbindung der Angriffspunkt bei den Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den vierwertigen Zustand übergeht. Den Hydroxylamindoppelsalzen und Derivaten der Aminoxyde wären nach dieser Auffassung Formeln zuzuschreiben, wie die folgende:

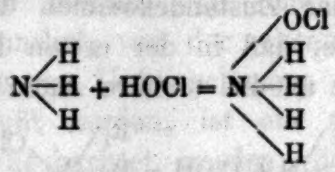
---

[1]) Ber. 33, 1636 (1900). [2]) Ber. 33, 1438 (1900).

[3]) R. Wolffenstein und Mitarbeiter, Alkylpiperidinoxyde, Ber. 31, 1553 (1898) u. 32, 2507 (1899). E. Bamberger u. F. Tschirner, Dialkylanilinoxyde, Ber. 32, 342 (1899). A. Hantzsch u. W. Hilland, Trimethylhydroxylamin, Ber. 31, 2058 (1898).

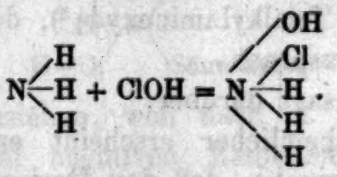


Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Ammoniak. Man könnte zunächst annehmen, daß hierbei das unterchlorigsaure Ammonium:



bezw. durch Umsetzung dieses, das chlorsaure Ammonium in Lösung entstünde.

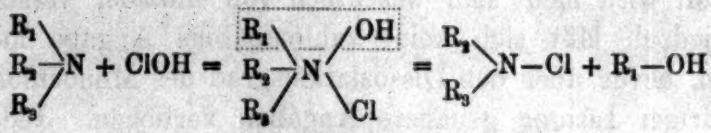
Vermischt man jedoch Lösungen von Ammoniak und freier unterchloriger Säure in so starker Verdünnung, daß keine Stickstoffentwicklung eintritt, so erhält man eine Lösung, die weder die Reaktionen der unterchlorigen, noch der Chlorsäure gibt, ein Zeichen, daß eine Vereinigung von Ammoniak und unterchloriger Säure in dem oben angedeuteten Sinne nicht eingetreten ist. Eine zweite Möglichkeit ist nun, daß Ammoniak und unterchlorige Säure ebenso reagieren, wie tertiäre Amine und unterchlorige Säure nach Willstädter[1]):



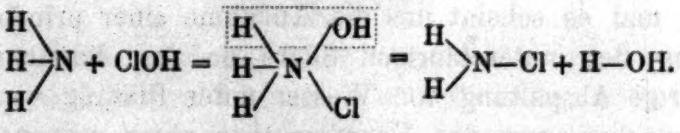
Dies ist aber die bis jetzt übliche Formel des salzsauren Hydroxylamins, einer bekanntermaßen sehr beständigen Substanz, deren wäßrige Lösungen sich nach G. v. Knorre und K. Arndt[2]) bei gewöhnlichem Luftdruck weitgehend konzentrieren lassen, ohne eine wesentliche Abnahme des Hydroxylamintiters zu zeigen. Wenn also dem salzsauren Hydroxylamin wirklich diese Formel zukäme, so müßte es sich infolge seiner Beständigkeit auch fassen lassen, denn Raschig[3]) hat neuerdings durch den Nachweis der Bildung von Monochloramin bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 33, 33 (1900).
[3]) Chemiker-Zeitung 31, 926 (1907).

Ammoniak gezeigt, daß auch hier die Reaktion in dem Willstädterschen Sinne verläuft und das freie Monochloramin entsteht:



(unbeständig)



(unbeständig)

Salzsaures Hydroxylamin entsteht hierbei nicht. J. Thiele[1]) hatte schon früher bei der Einwirkung von Hypochloriten auf Ammoniak die Bildung einer geringen Menge einer stark reduzierenden Substanz beobachtet[2]), konnte dieselbe jedoch weder isolieren, noch identifizieren; nach dem Vorhergehenden war es nicht unwahrscheinlich, daß dieser Stoff salzsaures Hydroxylamin sei. F. Raschig[3]) hat nun gezeigt, daß aus dem Monochloramin und Ammoniak (also aus unterchloriger Säure und Ammoniak im Überschuß) unter geeigneten Bedingungen salzsaures Hydrazin entsteht:

$$H_2N-\boxed{Cl + H-}NH_2 = H_2N-NH_2 . HCl,$$

und es ist danach wohl anzunehmen, daß die von J. Thiele beobachtete reduzierende Substanz nicht Hydroxylamin, sondern Hydrazin war.

Raschig deutet übrigens die Einwirkung von Hypochloritlösungen auf Ammoniak im Sinne einer doppelten Umsetzung:

$$NaOCl + NH_3 = NH_2Cl + NaOH.$$

Es entsteht jedoch hierbei nicht die von dieser Gleichung geforderte Menge Alkali, denn das Natriumhypochlorit ist nicht unbeträchtlich hydrolytisch gespalten und die unterchlorige Säure wenig dissoziiert.[4]) Der Vorgang ist also zum Teil eine Reaktion zwischen unterchloriger Säure und Ammoniak:

---

[1]) Ann. Chem. 273, 160 (1893).
[2]) R. Luther u. N. Schilow, Z. physik. Chem. 46, 777 (1903).
[3]) A. a. O.
[4]) A. A. Jakowkin, Z. physik. Chem. 29, 631 (1899).

$$\overset{+}{Na} + (O\overline{H}) + HOCl + NH_3 = \overset{+}{Na} + (O\overline{H}) + NH_2Cl + H_2O.$$

Die Konzentration der Hydroxylionen vor und nach der Reaktion wird nicht sehr wesentlich von einander verschieden sein; jedoch läßt sich keine zahlenmäßige Angabe hierüber machen, bevor über den Dissoziationsgrad des Monochloramins in wäßriger Lösung genauere Angaben vorliegen. Jedenfalls wird es ebensowenig dissoziiert sein wie die unterchlorige Säure, und es scheint uns die Annahme einer primären Anlagerung der unterchlorigen Säure an das Ammoniak und nachherige Abspaltung von Wasser unter Bildung von Monochloramin, wie wir den Vorgang oben unter Anwendung des Michaelschen Prinzips ausgeführt haben, weit wahrscheinlicher, als eine doppelte Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$H_2{=}N{-}\boxed{H + HO}{-}Cl = H_2O + H_2{=}N{-}Cl.$$

Die erstere Annahme erklärt auch, weshalb sich nach den Beobachtungen Raschigs bei der Einwirkung von Hypochloriten auf Ammoniak nur das Monochloramin und keiner der beiden anderen Chlorstickstoffe $NHCl_2$ und NCl_3 bildet. Von diesem Gesichtspunkt aus hat die Bildung des Amids der unterchlorigen Säure aus Ammoniak und Hypochloriten in schwach alkalischer Lösung nichts mehr merkwürdiges an sich; das Monochloramin wird eben von schwachen Alkalien nicht zersetzt, und das hat seinen Grund wohl darin, daß durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das negative Chlor die beiden anderen Wasserstoffatome des Ammoniaks oder eines derselben sauren Charakter annimmt. Erhält doch auch ein Wasserstoffatom im Ammoniak stark saure Eigenschaften, wenn man die beiden anderen Wasserstoffatome durch die Gruppe —N=N— ersetzt, und sind ferner eine Anzahl Metallverbindungen von Amiden organischer Säuren bekannt.

A. Hantzsch[1]) nimmt für die salzsauren Salze der Trialkylamine nicht die Formel:

$$(R)_3{\equiv}\overset{V}{N}\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix},$$

sondern kommt, einer Anschauung A. Werners über die Konstitution der Ammoniumsalze folgend, — also unter der An-

[1]) Ber. 38, 2162 (1905).

nahme, daß der Stickstoff der Ammoniumsalze überhaupt nicht „fünfwertig“ ist, sondern beim Übergang von Ammoniakderivaten in Ammoniumsalze nur eine „vierte“ Valenz betätigt, während gleichzeitig das Anion der Säure extraradikal in der Bindungssphäre der mit dem Stickstoff zum Ammonium zusammengetretenen Gruppen sich befindet — zu folgendem Formelbilde für die salzsauren Trialkylamine:

$$[N(CH_3)_3H]—Cl.$$

Er erklärt damit das durch die gewöhnlichen Ammoniumformeln unerklärliche Verhalten der Dibromide tertiärer Basen gegen Alkalien und die von Willstädter aufgefundene Bildung von Dimethylchloramin, $(CH_3)_2N.Cl$, aus Trimethylamin und unterchloriger Säure, indem er die sehr wahrscheinliche Annahme macht, daß die unterchlorige Säure, ähnlich wie die unterjodige Säure[1]) nicht nur in $H^{\cdot}$ und $(OCl)'$, sondern auch in $Cl^{\cdot}$ und $(OH)'$ zu dissoziieren vermag. Bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf das Trimethylamin ergibt sich sodann aus der ersten Dissoziationsmöglichkeit die Bildung des Trimethylammoniumhypochlorits, $[N(CH_3)_3H]—OCl$, während aus der zweiten Dissoziationsmöglichkeit der unterchlorigen Säure die Bildung der beiden „Koordinations-Isomeren“

I. Trimethylammoniumoxychlorid, $[N(CH_3)_3.(OH)]—Cl$

und II. Trimethylchlorammoniumhydroxyd, $[N(CH_3)_3(Cl)]—OH$

zu erwarten ist.

I. wäre das Formelbild der beständigen salzsauren Salze der Trialkylaminoxyde und

II. das Formelbild eines wenig beständigen und wenig dissoziierten Ammoniumhydrates, das unter Bildung von Methylalkohol Dimethylchloramin liefert und bei der Willstädterschen Reaktion von Hantzsch als Zwischenprodukt angenommen wird:

$$(CH_3)_3N + ClOH \rightleftharpoons [(CH_3)_3N(Cl)].OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N—Cl + CH_3—OH.$$

---

[1]) Förster u. Gyr, Ztschr. f. Elektrochemie 9, 1 (1903). Abegg, Ztschr. f. anorgan. Chemie 39, 330 (1904).

Hantzsch und Graf[1]) schließen übrigens aus der sofort nach dem Vermischen wäßriger Lösungen von Trimethylamin und unterchloriger Säure beobachteten stark erhöhten Leitfähigkeit der gemischten Lösungen auf eine tatsächliche, wenigstens partielle Bildung des unterchlorigsauren Salzes des Trimethylamins.

Überträgt man nun diese Betrachtungsweise auf die Raschigsche Synthese des freien Mono-Chloramins[2]) aus Ammoniak und unterchloriger Säure, so wären rein formal drei Substanzen zu erwarten:

I. unterchlorigsaures Ammonium: $[H_3NH]—OCl$.
II. Oxy-Ammoniumchlorid: $[H_3N(OH)]—Cl$ und
III. Chlor-Ammoniumhydroxyd: $[H_3N(Cl)]—OH$.

Formelbild II. wäre das des beständigen Hydroxylaminchlorids und Formelbild III. das eines unbeständigen, bei der Raschigschen Monochloraminsynthese als Zwischenprodukt anzunehmenden, dem Hydroxylaminchlorid „Koordination-Isomeren" Ammonium-Hydrats:

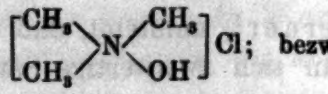
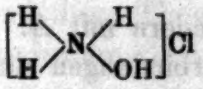
$$H_3N + ClOH \longrightarrow [H_3N(Cl)]—OH \longrightarrow H_2NCl + HOH.$$

Man sieht, die Werner-Hantzsche Anschauungsweise erklärt zwar sowohl die Willstädtersche Synthese des Dimethylchloramins, als auch die Raschigsche Synthese des freien Monochloramins ohne die Annahme von Zwischenprodukten, welche im ersteren Falle mit den salzsauren Salzen der Trialkylaminoxyde und im zweiten Falle mit dem salzsauren Hydroxylamin identisch sein müßten, aber über die Konstitution des Oxyammoniumkomplexes, d. h. über die den salzsauren Salzen der Trialkylaminoxyde und den diesen analogen Hydroxylaminsalzen zuzuschreibenden molekularen Bau, sagt diese Anschauung nichts aus; denn die Hantzsche Schreibweise der Oxyammoniumkomplexe, $[(CH_3)_3N(OH)]Cl$ bezw. des Hydroxylaminchlorids, $[H_3N(OH)]Cl$, läßt ihrerseits wieder die beiden Konstitutionsmöglichkeiten:

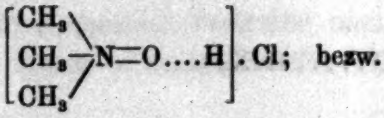
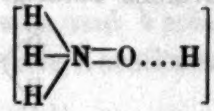
---

[1]) Ber. 38, 2157 (1905).

[2]) Bei der Synthese des freien Monochloramins bildet sich keine nachweisbare Menge des Hypochlorits, denn Raschig konnte durch das sofortige Ausbleiben der Hypochloritreaktion des Anilins nach Vermischen des Ammoniaks mit Hypochlorit nachweisen, daß die unterchlorige Säure vollkommen verschwindet (Raschig, Ber. 40, 4586 (1907).

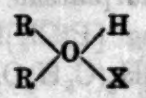
I.  bezw. 

und:

II.  bezw. 

zu, von welchen die unter 2. gegebene Konstitutionsmöglichkeit Oxoniumsalzformeln im Sinne Werners sind, die uns aus den im Folgenden gegebenen Gründen mehr Wahrscheinlichkeit zu haben scheinen, als die Konfigurationsmöglichkeit 1.

Obwohl exakte Leitfähigkeits- und Wanderungsgeschwindigkeitsmessungen am Hydroxylamin wegen der Zersetzlichkeit seiner wäßrigen Lösungen bis jetzt nicht ausgeführt worden sind[1]), muß man doch annehmen, daß das Hydroxylamin in wäßriger Lösung eine sehr schwache Base ist, eine viel schwächere jedenfalls, als das Ammoniak. Es spricht dafür die Tatsache, daß seine Salze stark sauer reagieren, seine Neutralisationswärme[2]) eine bedeutend geringere, als die des Ammoniaks ist, und außerdem der Wert der molekularen Gefrierpunktsdepressionen wäßriger Hydroxylaminlösungen.[3]) Es ist ferner die Tatsache bemerkenswert, daß verschiedene Säuren dem Hydroxylamin gegenüber eine abnorm große Aufnahmefähigkeit haben, so daß Hydroxylaminsalze vom Typus $(NH_3O)_n.H$-Säureanion oft beständiger und leichter herzustellen sind, als die normalen Salze $(NH_3O).H$-Säureanion. Im Sinne der Oxoniumtheorie sind derartige Salze leichter zu deuten, namentlich dann, wenn man die Oxoniumsalze nicht mit vierwertigem Sauerstoff im Sinne der Formel

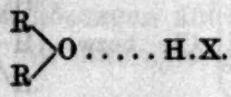


[1]) Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von G. M. Johnstone Mac Kay über die Leitfähigkeit wäßriger Hydroxylaminlösungen, welche die hier ausgesprochene Ansicht vollkommen bestätigen. (G. M. Johnstone Mac Kay, Proc. and Transactions of the Nova Scotian Inst. of Science 11, II, 324—337. Ref.: Chem. Centralblatt 1908, I, 1918).

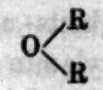
[2]) J. Thomsen, dies. Journ. [2] 13, 241.

[3]) Loomis, Ztschr. f. physik. Chem. 37, 407.

auffaßt, sondern mit A. Werner[1]) annimmt, daß sich in den Oxoniumverbindungen der an sich zweiwertige Sauerstoff mit einer Nebenvalenz betätigt:

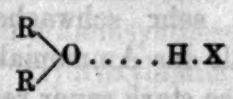


Werner sagt: „Wenn nämlich die Additionsverbindungen von Säuren an Oxyde mit Hilfe von vierwertigem Sauerstoff zu erklären wären, so müßte mit der Anlagerung von 1 Mol. Oxyd an HX die Sättigung erreicht sein und es könnte dann eine weitere Anlagerung von

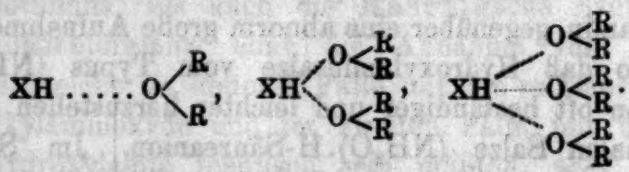


nicht mehr erfolgen."

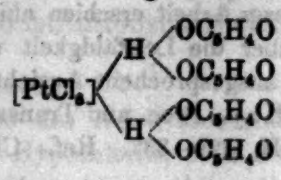
Ist jedoch die Nebenvalenzformel



zutreffend, so wird nach A. Werner der Wasserstoff von HX, da er auch mehr als eine Valenz betätigen kann, in bestimmten Fällen auch mehr als ein Sauerstoffatom addieren, was nach A. Werner folgendermaßen auszudrücken ist:

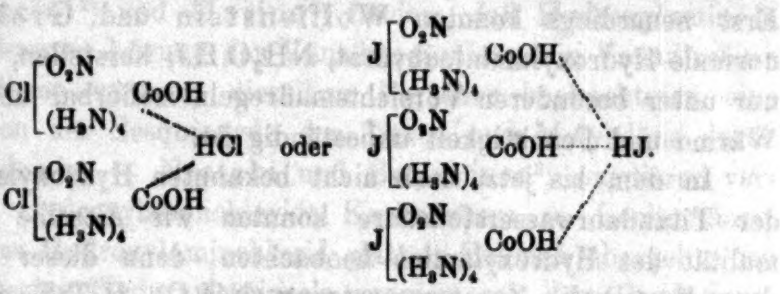


Eine Bestätigung dieser Theorie fand Werner in der Tatsache, daß sich Pyron mit Platinchlorid zu einem gut kristallisierenden Pyronchlorplateat vereinigt[2]), welches aber nicht die Zusammensetzung $[PtCl_6]H_2(C_5H_4O_2)_2$, sondern die Zusammensetzung $[PtCl_6]H_2(C_5H_4O_2)_4$ hat; strukturchemisch ist dasselbe nach Werner folgendermaßen zu schreiben:



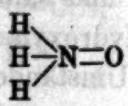
[1]) Ann. Chem. 322, 296 (1902).
[2]) Ann. Chem. 322, 390 (1902).

Neuerdings konnte A. Werner[1]) diese Theorie der anomalen Oxoniumsalze auf rein anorganischem Gebiete ebenfalls bestätigen, indem er die Existenz anomaler Oxoniumsalze in der Nitrotetraminkobaltreihe nachwies und Verbindungen herstellte, denen er beispielsweise folgende Konstitution zuschreibt:



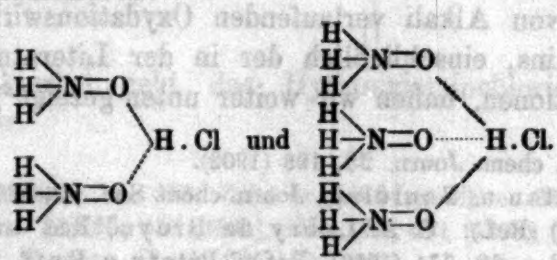
Diese Theorie der Oxoniumverbindungen von A. Werner, auf die Hydroxylaminsalze übertragen, erklärt nun in zwangloser Weise die oben erwähnte abnorm große Aufnahmefähigkeit mancher Säuren für das Hydroxylamin, welches sich in dieser Hinsicht prinzipiell von dem ihm sonst so ähnlichen Ammoniak unterscheidet.

Man sieht, wie man auch hier zu besseren Erklärungen kommt, wenn man für das Hydroxylamin in saurer Lösung (also für die Hydroxylaminsalze) die Formel



bevorzugt.

Man hätte danach beispielsweise die von Lossen[2]) beschriebenen Salze Dihydroxylaminchlorhydrat, $(NH_2OH)_2.HCl$ und Trihydroxylaminchlorhydrat, $(NH_2OH)_3.HCl$ folgendermaßen zu formulieren:



[1]) Ber. 40, 4123 (1907).
[2]) Ann. Chem. 160, 242 (1871).

Derartige Salze sind nicht viele bekannt. Adams[1]) erhielt aus Hydroxylaminbromhydrat und freiem Hydroxylamin ein Dihydroxylaminbromhydrat von der Formel $(NH_3O)_2.HBr$.

Mit Jodwasserstoffsäure bildet das Hydroxylamin mit Vorliebe die anomalen Salze $(NH_3O)_2.HJ$ und $(NH_3O)_3.HJ$.[2]) Erst neuerdings konnten Wolffenstein und Groll[3]) das normale Hydroxylaminjodhydrat, $NH_3O.HJ$, herstellen, welches nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln isolierbar und gegen Wärme und Feuchtigkeit unbeständig ist.

In dem bis jetzt noch nicht bekannten Hydroxylaminsalz der Titanfluorwasserstoffsäure konnten wir dieselbe Abnormalität des Hydroxylamins beobachten; denn dieser Verbindung kommt die Zusammensetzung $(NH_3O)_3.H_2TiF_6$ zu, während die analoge Siliciumverbindung sich als normal zusammengesetzt erwies.

Die beiden Salze, deren Darstellung und Analyse wir weiter unten[4]) beschreiben, haben folgende Zusammensetzung:

I. Hydroxylaminhexafluosilicat: $(NH_3O)_2.H_2SiF_6 + 2H_2O$.

II. Hydroxylaminhexafluotitanat: $(NH_3O)_3.H_2TiF_6$.

Bei der Annahme eines Konstitutionswechsels in alkalischer Lösung ($H_2N—OH$) und saurer Lösung ($H_3N{=}O$) kann sich die Ähnlichkeit des Hydroxylamins mit dem Wasserstoffsuperoxyd unter keinen Umständen auf das Verhalten in alkalischer Lösung beziehen, sondern muß sich vor allen Dingen bei den Hydroxylaminsalzen äußern.

In alkalischer Lösung ist das Hydroxylamin kein Oxydationsmittel, wenigstens wirkt es nicht glatt im Sinne der Gleichung $H_3N{=}O = NH_3 + O$ oxydierend. Von den bei Gegenwart von Alkali verlaufenden Oxydationswirkungen des Hydroxylamins, einschließlich der in der Literatur beschriebenen Reaktionen, haben wir weiter unten gezeigt[5]), daß dabei

---

[1]) Amer. chem. Journ. 28, 198 (1902).

[2]) Dunstan u. Goulding, Journ. chem. Soc. 69, 839 (1896). Ber. 29, 620 (1896) (Ref.). C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 15, 185 (1896). Ber. 29, 771 (1896) (Ref.). Piloty u. Ruff, Ber. 30, 1656 (1897).

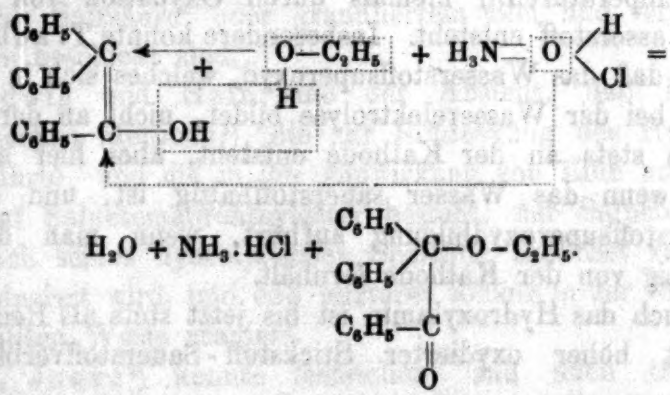
[3]) Ber. 34, 2417 (1901). [4]) S. S. 338 dieser Arbeit.

[5]) Siehe S. 322 u. ff. dieser Arbeit.

unbeständige Zwischenprodukte entstehen, deren Verhalten gerade für die $H_2N—OH$-Formel spricht.

Die direkt oxydierenden Eigenschaften kommen lediglich den Hydroxylaminsalzen zu. Es sind derartige Wirkungen in der Literatur eine Anzahl beschrieben.

Piccini[1]) und Marino[2]) fanden, daß Hydroxylamin in schwefelsaurer Lösung das Vanadinsesquioxyd in Vanadinsäure überzuführen vermag; dieselben Forscher beobachteten eine Oxydation der Sesquioxyde des Titans und Molybdäns durch Hydroxylamin. — Nietzki und Benckiser[3]) oxydieren vermittelst Hydroxylaminchlorids Krokonsäure zu Leukonsäure, wobei das Hydroxylaminchlorid glatt in Salmiak übergeht; das überschüssige Hydroxylaminsalz reagiert mit dem Oxydationsprodukt, indem sich das Oxim der Leukonsäure bildet. Ähnlich oxydiert E. v. Meyer[4]) vermittelst Hydroxylaminchlorid Oxanthranol zu Anthrachinon, wobei das Hydroxylaminchlorid ebenfalls in Salmiak übergeht und der Überschuß mit dem Anthrachinon unter Bildung des Anthrachinonoxims reagiert. — H. Biltz[5]) oxydiert Triphenylvinylalkohol in absolut äthylalkoholischer Lösung vermittelst salzsaurem Hydroxylamin zu Phenylbenzoinäthyläther:



Auch hierbei geht das Hydroxylaminchlorid glatt in Salmiak über.

---

[1]) Orosi (1895), **18**, 258; Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 111 (1896). Gazz. chim. Ital. [2] **25**, 456 (1895). Ber. **29**, 271 (1896), Ref.

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 452 (1899).

[3]) Ber. **19**, 303 (1886).

[4]) Dies Journ. [2] **29**, 497 (1884).

[5]) Ber. **29**, 2080 (1896).

Auf den quantitativen Übergang des schwefelsauren Hydroxylamins in Ammonsulfat bei der Oxydation des dreiwertigen zu vierwertigem Titan gründete neuerdings A. Staehler[1]) eine titrimetrische Bestimmung des Hydroxylamins vermittelst dreiwertigen Titans. Die Reaktion verläuft streng im Sinne der Gleichung:

$$Ti_2O_3 + H_2N{=}O = 2TiO_2 + H_3N.$$

Nimmt man Tautomerie des Hydroxylamins in alkalischer und saurer Lösung im Sinne der oben erwähnten Formeln an, so ist eine notwendige Folgerung aus dieser Annahme, daß die schon mehrfach erwähnte Ähnlichkeit in dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds und Hydroxylamins nicht für das Verhalten des Hydroxylamins in alkalischer Lösung gilt. Mehr noch, als in den soeben erwähnten oxydierenden Eigenschaften des Hydroxylamins in saurer Lösung, äußert sich die Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyd in den Bildungsweisen der beiden Stoffe.

Von dem Wasserstoffsuperoxyd hat M. Traube[2]) in einer Reihe von Untersuchungen nachgewiesen, daß dieser Stoff ein Reduktionsprodukt molekularen Sauerstoffs ist und bei niedrigen Temperaturen[3]) niemals durch Oxydation von Wasser oder Wasserstoff entsteht. Insbesondere konnte Traube nachweisen, daß das Wasserstoffsuperoxyd, welches sich in geringer Menge bei der Wasserelektrolyse bildet, nicht an der Anode, sondern stets an der Kathode entsteht, aber hier auch nur dann, wenn das Wasser sauerstoffhaltig ist, und daß die Wasserstoffsuperoxydbildung aufhört, wenn man die Luft sorgfältig von der Kathode fernhält.

Auch das Hydroxylamin ist bis jetzt stets als Reduktionsprodukt höher oxydierter Stickstoff-Sauerstoffverbindungen

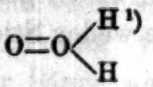
---

[1]) Ber. 37, 4732 (1904).

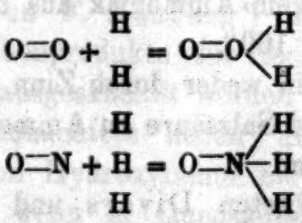
[2]) Ber. 15, 222, 659, 2421, 2434 (1882). — 16, 123, 1201 (1883). — 17, 295, 1062 (1884). — 18, 1877, 1890, 1894 (1885). — 19, 1111, 1115 (1886). — 20, 3345, 3352 (1887). — 21, 821 (Ref.) (1888). — 22, 1518, 714 (Ref.) (1889). — 26, 1476, 1481, 1471 (Ref.) (1893).

[3]) Über die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei sehr hohen Temperaturen durch Oxydation von Wasser siehe bei F. Fischer u. O. Ringe, Ber. 41, 945 (1908), (daselbst auch Literatur über diese Bildungsweise) vergl. W. Löb, Ber. 41, 1517 (1908).

und niemals als Oxydationsprodukt von Ammoniak oder Hydrazin erhalten worden, wobei für die oben erwähnte Theorie bemerkenswert ist, daß alle bis jetzt beobachteten Bildungsweisen nicht bei Gegenwart von Alkali statthaben. Deshalb ist besonders bemerkenswert die Bildung von Hydroxylamin durch direkte Reduktion von Stickoxyd, weil gerade hierbei die Analogie in der Bildungsweise von Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd besonders schön zum Ausdruck kommt, namentlich wenn man dem Wasserstoffsuperoxyd die Formel



erteilt:



E. Ludwig und K. Hein[2]) berichten, daß in guter Ausbeute Hydroxylamin entsteht, wenn man Stickoxyd durch eine Reihe von Zylindern leitet, die mit granuliertem Zinn und verdünnter Salzsäure, oder granuliertem Blei und verdünnter Salzsäure beschickt sind.

Ludwig und Hein sind der Ansicht, daß bei der Lossenschen Methode[3]), die zur Entdeckung des Hydroxylamins führte, und die in der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäureäthylester besteht, der Salpetersäureester nach seiner hydrolytischen Spaltung zunächst zu Stickoxyd reduziert wird, und daß letzteres sodann in der von ihnen festgestellten Weise reagiert.

Ad. Jouve[4]) konnte feststellen, daß auch trockenes Stickoxyd von trockenem Wasserstoff beim Überleiten der beiden Gase über gelinde erhitztes Platinmohr zu Hydroxyl-

---

[1]) Vergl. S. 291.

[2]) Ber. 2, 671 (1869), (s. auch Bericht über die 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Innsbruck und Ber. 2, 613 (1869).

[3]) Zeitschr. f. Chem. (2) 1, 551 (1865). — Ann. Chem. VI. Suppl., 220. — Monatsber. d. Berl. Akad., S. 359, Juli 1865.

[4]) Compt. rend. 128, 435 (1899 I).

amin reduziert wird. Ad. Jouve hält die Bildung des Hydroxylamins nach der Gleichung:

$$NO + 3H = NH_3O$$

für eine Zwischenstufe bei der Reduktion des Stickoxyds zu Ammoniak:

$$NO + 5H = NH_3 + H_2O.$$

E. Divers und T. Haga[1]) haben aber in einer umfangreichen Untersuchung über das Verhalten des Zinnchlorürs gegen Stickstoffoxyde und gegen Salpetersäure den Nachweis geführt, daß entgegen den bisherigen Annahmen

I. Zinn und Salzsäure weder Stickoxyd, noch Salpetersäure zu Ammoniak reduzieren,

II. Zinnchlorür kein Ammoniak aus beiden bildet, wenigstens nicht unterhalb 100°,

III. Hydroxylamin weder durch Zinn und Salzsäure, noch durch Zinnchlorür und Salzsäure zu Ammoniak reduziert wird, weder kalt noch warm.

Dagegen beobachteten Divers und Haga die Bildung von Ammoniak, wenn Stickoxyd mit Zinn, oder Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Sauerstoff behandelt wird. Die Angabe früherer Forscher, daß Ammoniak aus Stickoxyd unter den genannten Umständen entsteht, muß auf mangelhaften Abschluß der Luft und unvollkommene Reinigung des angewendeten Stickoxyds zurückgeführt werden.

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxyd wird neben Hydroxylamin etwas Stickstoff abgeschieden. Bei 100° findet keine Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxyd statt. Divers und Haga vermuten bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung einer unbeständigen Verbindung $Cl_2Sn(ON{=}SnCl_2)_2$, welche durch Salzsäure in Zinnchlorid und Hydroxylaminchlorid gespalten wird.

1. $2NO + 3SnCl_2 = Cl_2Sn:(ON:SnCl_2)_2$,
2. $Cl_2Sn:(ON:SnCl_2)_2 + 8HCl = 3SnCl_4 + 2NH_3O.HCl$.

O. v. Dumreicher[2]) beobachtete, allerdings ohne exakten Abschluß der Luft, daß Stickoxyd, sowie Salpetersäure durch

[1]) Journ. of the Chemical Society 47, 623 (1885); vgl. auch: M. E. Fremy, Compt. rend. 70, 61 (1870); 70, 1207 (1870). E. J. Maumené, Compt. rend. 70, 147 (1870).

[2]) Monatshefte f. Chemie 1, 724 (1892).

Zinnchlorür zu Hydroxylamin und weiter zu Ammoniak reduziert werden. Auch eine alkoholische Lösung von Salpetersäureäthylester wird nach von Dumreicher unter Abspaltung von Alkohol glatt zu Hydroxylamin reduziert. — A. Lidow[1]) erhielt durch Einwirkung einer schwachen Kaliumnitritlösung auf eine möglichst starke Lösung von hydroschwefliger Säure unter Abkühlung saures Hydroxylaminsulfat. -- E. Divers und Haga[2]) beobachteten die Bildung von Hydroxylamin als Hauptprodukt bei der Zersetzung von Silbernitrit und von Mercuronitrit durch Schwefelwasserstoff. Dieselben Forscher beobachteten auch[3]) die Bildung von Hydroxylamin durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrite, eine Reaktion, die schon vorher von F. Raschig[4]) unter Klarlegung der komplizierten Zwischenprodukte zur technischen Darstellung des Hydroxylamins ausgearbeitet worden war.

W. Zorn[5]) beobachtete neben untersalpetriger Säure stets die Bildung von Hydroxylamin bei der Elektrolyse von Alkalinitritlösungen, wenn er Quecksilberkathoden anwandte. Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zu Hydroxylamin ist neuerdings von Tafel[6]) genau untersucht und zu einer technisch verwendbaren Darstellungsmethode[7]) ausgearbeitet worden.

Bei der elektrolytischen Darstellung des Hydroxylamins scheint die Salpetersäure direkt zu Hydroxylamin reduziert zu werden. Doch darf man aus diesem Umstand keinerlei Schlüsse

---

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1884 (I) S. 751. Referat: Ber. 18, 100 (1885).

[2]) Journ. of the Chem. Soc. 51, 48 (1887). Chem. News. 54, 271 (1886).

[3]) Journ. of the Chem. Soc. 51, 659 (1887). Chem. News. 56, 21 (1884). Vgl. auch Chem. News. 74, 269 (1896).

[4]) Ber. 20, 584 u. 1158 (1887) u. Ann. Chem. 241, 161 (1887). Vgl. auch Adams, Americ. Chem. Journ. 28, 198 (1902).

[5]) Ber. 12, 1509 (1879).

[6]) Ztschr. f. anorg. Chem. 31, 289 (1902), vgl. auch H. E. Patten, Chem. Ztg. 32, 44 (1908). — J. Tafel, Ztschr. f. anorg. Chem. 56, 375 (1908) und Chem. Ztg. 32, 135 (1908); ferner O. Flaschner, Monatsh. f. Chem. 28, 209 (1907).

[7]) C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, D. R. P. Kl. 12 k, Nr. 133457 vom 26. Juli 1901; ferner Zusatzpatent Kl. 12 k, Nr. 137697 vom 25. Februar 1902.

auf die Konstitution des Hydroxylamins ziehen, solange man sich nicht über die Konstitution der Salpetersäure selbst vollkommen klar ist.[1])

Im Vorhergehenden haben wir alle bis jetzt bekannten Tatsachen zusammengestellt, welche für eine Tautomerie des Hydroxylamins in dem schon mehrfach erwähnten Sinne in alkalischer und saurer Lösung sprechen.

Obgleich bei der weitaus größten Mehrzahl der organischen Substanzen die Ermittelung ihrer Konstitution auf rein chemischem Wege geschah, wird heute vielfach, insbesondere bei Substanzen, deren Formelbild die Möglichkeit einer Tautomerie zuläßt, der physikalische Konstitutionsbeweis neben dem chemischen Beweis für wünschenswert erachtet. Aufschluß in der vorliegenden Frage muß ein Vergleich der spektrochemischen Konstanten der Ammonsalze und der Hydroxylaminsalze geben.

In dieser Beziehung liegen einige sehr bemerkenswerte Beobachtungen von R. Bach[2]) am Salmiak und am Hydroxylaminchlorid vor, die auch aus rein physikalischen Gründen für die Oxonium-Formel der Salze des Hydroxylamins sprechen.

Bach bestimmte zu einem anderen, als dem hier verfolgten Zwecke, gelegentlich einer Untersuchung über die Thermochemie einiger Stickstoffverbindungen, unter anderem auch die Werte der Molekularrefraktion des Salmiaks und des Hydroxylaminchlorids, und gibt unter anderen folgende Resultate seiner Messungen:

C = Konzentration.
d = Dichte.
n_D = Brechungsexponent für Natriumlicht.
m = Molekulargewicht.

I. NH_4Cl (in Wasser).

C	$d_{20°}^{20°}$	$n_D^{20°}$	$m \cdot \frac{n_D^{20°} - 1}{d_{20°}^{20°}}$
20,5156 %	1,0598	1,37192	22,502

[1]) Vgl. J. W. Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. 25, 649 (1898).
[2]) Ztschr. f. physik. Chem. 9, 260 (1892).

II. NH_4OCl (in Methylalkohol).

C	$d_{20^\circ}^{20^\circ}$	n_D^{20}	$m \cdot \frac{n_D^{20^\circ}-1}{d_{20^\circ}^{20^\circ}}$
8,9381 %	0,8417	1,34645	26,844

Die Konstanten des verwendeten Methylalkohols waren nach den Angaben von Bach:

$$d_{20^\circ}^{20^\circ} = 0{,}7936$$
$$n_D^{20^\circ} = 1{,}32945.$$

Bach berechnete seine Messungen auf den von Gladstone und Dale[1]) aufgestellten und von Landolt[2]) bevorzugten Ausdruck

$$m \cdot \frac{n-1}{d}$$

für die Molekularrefraktion. Wir haben die Resultate der Bachschen Messungen auf die neuerdings bevorzugte und als richtiger erkannte Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{m}{d},$$

für die Molekular-Refraktion, von L. Lorenz[3]) und H. Lorentz[4]) umgerechnet:

I. $NH_4.Cl$.

C	Molekulare Zusammensetzung der Lösung	$\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2} \cdot \frac{m}{d_{20^\circ}^{20^\circ}}$ der Lösung	$\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2} \cdot \frac{m}{d_{20^\circ}^{20^\circ}}$ von 11,504 Mol. H_2O	$\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2} \cdot \frac{m}{d_{20^\circ}^{20^\circ}}$ von $NH_4.Cl$
20,5156 %	NH_4Cl + 11,504 H_2O	55,868	42,617	13,251

[1]) Phil. Trans. 1858, S. 8 und 1863, S. 523.
[2]) Pogg. Ann. 123, 595 (1864).
[3]) Wied. Ann. 11, 70 (1880).
[4]) Wied. Ann. 9, 641 (1880).

II. $NH_4.OCl$.

C	Molekulare Zusammensetzung der Lösung	$\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2} \cdot \frac{m}{d_{20°}^{20°}}$ der Lösung	$\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2} \cdot \frac{m}{d_{20°}^{20°}}$ von 22,10 Mol. $CH_3.OH$	$\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2} \cdot \frac{m}{d_{20°}^{20°}}$ von NH_4OCl
8,9381 %	NH_4OCl + 22,10 CH_3OH	196,93	181,725	15,205

Die Molekular-Refraktion für Natriumlicht ist danach beim Chlorammonium: 13,251
und beim Hydroxylaminchlorid: 15,205
also beim letzteren um 1,954 höher.

J. W. Brühl[1]) hat nun aber nachgewiesen, daß der Stickstoff im Ammoniak, im Hydroxylamin, den primären Aminen, dem Hydrazin und den Hydrazinen dasselbe optische Verhalten zeigt, und daß insbesondere das Vorhandensein einer an den Stickstoff gebundenen Hydroxylgruppe die optischen Konstanten des Stickstoffatoms im Ammoniak nicht ändert, indem sich die Molekular-Refraktion des freien Hydroxylamins darstellen läßt als die Summe aus der Molekular-Refraktion des Ammoniaks und der Atom-Refraktion des Sauerstoffatoms in einer Hydroxylgruppe.[2]) Sind nun die Salze des Hydroxylamins auch hydroxyl-substituierte Ammoniumsalze ebenso wie das freie Hydroxylamin ein hydroxyl-substituiertes Ammoniak ist, so muß sich notwendigerweise ihre Molekular-Refraktion darstellen lassen als die Summe aus der Molekular-Refraktion der entsprechenden Ammonsalze und der Atom-Refraktion des Sauerstoffs in der Hydroxylgruppe. Sind dagegen die Hydroxylaminsalze Oxoniumsalze, so muß der Wert ihrer Molekular-Refraktion größer sein als diese Summe, denn sie enthalten dann fünfwertigen Stickstoff und vierwertigen Sauerstoff, bzw. nach der oben erwähnten Anschauung A. Werners[3]) Sauerstoff, der mit einer Nebenvalenz in Aktion getreten ist.

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. 25, 597 (1898).
[2]) J. W. Brühl, Ber. 26, 2518 (1893).
[3]) A. a. O. S. 296 u. S. 306 dieser Arbeit.

Vermehrt man den oben angegebenen Wert 13,251 für die Molekular-Refraktion des Chlorammoniums um 1,61, den von Brühl[1]) bestimmten Wert der Atom-Refraktion des Sauerstoffs in einer Hydroxylgruppe, so erhält man 14,861 als Wert für die Molekular-Refraktion des Hydroxylaminchlorids, welcher hinter dem aus den Messungen R. Bachs errechneten tatsächlichen Werte 15,205 erheblich zurückbleibt.

Diese Differenz ist viel größer, als die von den verschiedenen Beobachtern bei derartigen Messungen begangenen Versuchsfehler, und etwa von derselben Größenordnung, wie die Abweichungen von den erwarteten optischen Konstanten, die J. W. Brühl[2]) veranlaßten, im Wasserstoffsuperoxyd, im Ozon und im Kohlenoxyd vierwertigen Sauerstoff anzunehmen.

Obzwar es nicht streng erforderlich ist, daß der Refraktionswert der Gruppe $\equiv N{=}O <$, bzw. $\equiv N{=}O \ldots$.[3]), gleich der Summe der Atomrefraktionen des fünfwertigen Stickstoffs in Ammoniumsalzen und des vierwertigen Sauerstoffs ist, so scheint es dennoch bemerkenswert, daß man eine dem tatsächlichen Refraktionswert des salzsauren Hydroxylamins sehr nahe kommende Zahl erhält, wenn man die Molekular-Refraktion des Chlorammoniums 13,251, vermehrt um 2,01, die von Brühl[4]) am Wasserstoffsuperoxyd bestimmte Atom-Refraktion des vierwertigen Sauerstoffs; hierbei erhält man als Wert für die Molekular-Refraktion des salzsauren Hydroxylamins 15,261, welche Zahl mit dem gefundenen Wert 15,205 gut übereinstimmt.

Da die physikalische Festlegung der Oxonium-Natur der Hydroxylaminsalze von Wichtigkeit für die Chemie des Sauerstoffs ist, wäre es wünschenswert, die Bachschen Versuche unter möglichster Variierung des Lösungsmittels und der Konzentration, und unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation zu erweitern. Auch wäre es empfehlenswert, nicht nur die Molekular-Refraktion, sondern die viel konstitutivere Eigenschaft der Molekular-Dispersion und diese wieder

---

[1]) Ber. 28, 2865 (1895).
[2]) Ber. 28, 2847 (1895).
[3]) A. Werner, diese Arbeit S. 306.
[4]) Ber. 28, 2865 (1895).

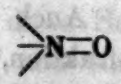
in verschiedenen Spektralgebieten als physikalisches Kriterium zu wählen.[1])

Darstellung von 100prozentigem freiem Hydroxylamin.

Die Darstellung des freien Hydroxylamins gelang im Jahre 1891 C. A. Lobry de Bruyn[2]) durch Vermischen methylalkoholischer Lösungen von Hydroxylaminchlorid mit Natriummethylat, und nachherige fraktionierte Destillation der vom Kochsalz abfiltrierten methylalkoholischen Lösung des Hydroxylamins im Vakuum. Diese Methode wurde in technischer Hinsicht von J. W. Brühl[3]) verbessert und ihre Ausbeute erhöht.

Wir benutzten zur Herstellung des freien Hydroxylamins die von R. Uhlenhuth[4]) beschriebene Methode, welche auf der trockenen Destillation des tertiären Hydroxylaminphosphats im Vakuum beruht. Den Angaben Uhlenhuths, die wir vollkommen bestätigt fanden, möchten wir, weil die Destillation nicht ganz ungefährlich ist, folgende praktische Erfahrung hinzufügen. Die Destillation verläuft viel ruhiger, wenn man ganz grobkristallinisches Phosphat benutzt. Da bei der Destillation des tertiären Hydroxylaminphosphats durch Vermischen heißer wäßriger Lösungen von Hydroxylaminchlorid und tertiärem Natriumphosphat leicht Unterkühlung

[1]) Diese Versuche sind in Angriff genommen; doch müssen zunächst die noch fehlenden notwendigen Vorversuche über die Dispersion der Ammonsalze gemacht werden, ehe man zu den Hydroxylaminsalzen übergeht. Auch soll das spektrochemische Verhalten der Trialkylaminoxyde und ihrer Salze in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden, um dadurch Aufschluß über das spektrochemische Verhalten der Atomgruppierung



selbst und bei deren Übergang in das Salz eines Trialkylaminoxydes zu erhalten. (Vgl. E. Ebler, Chemiker-Ztg. 32, 178 (1908) und Ztschr. f. angew. Chem. 21, 380 (1908).

[2]) Rec. trav. chim. 10, 100 (1891) und 11, 18 (1892). Ber. 27, 967 (1894).

[3]) Ber. 26, 2508 (1893) und 27, 1847 (1894).

[4]) Ann. Chem. 311, 117 (1900).

eintritt, wodurch sich die Hauptmasse des Phosphats plötzlich feinkristallinisch ausscheidet, ist es zur Erzielung eines grobkristallinischen Präparates notwendig, die heiße Flüssigkeit sofort nach Vermischen zu impfen. Da bisweilen Explosionen vorkamen, destillierten wir ohne Thermometer und Manometer und unterbrachen die Destillation, wenn sich aus je 20 g angewandtem Phosphat etwa 4—5 g Destillat angesammelt hatten.[1]) Das so erhaltene Destillat enthält nach Uhlenhuth ca. 75% freies Hydroxylamin, welche Angaben wir durch mehrere Probebestimmungen bestätigt fanden. Um aus diesem Produkt 100prozent. Hydroxylamin in guter Ausbeute herzustellen, ist es nicht zweckmäßig, fraktioniert zu destillieren, denn abgesehen von der Explosionsgefahr hat man durch Verflüchtigung große Verluste, weil sogar das feste Hydroxylamin in der Kälte im Vakuum sehr flüchtig ist; ferner lassen sich die letzten Reste Wasser schwer entfernen, weil sich das freie Hydroxylamin schon oberhalb + 10° merklich unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak zersetzt; es siedet aber unter einem Druck von 22 mm erst bei 56°—57°.[2])

Auf folgende einfache und ungefährliche Weise gelingt es, aus dem unreinen Destillat vollkommen reines 100prozent. Hydroxylamin in guter Ausbeute herzustellen:

4—5 g des unreinen, etwa 75prozent. Destillates wurden mit 100—400 ccm absolutem Alkohol verdünnt und die Lösung in einer Kältemischung auf etwa — 18° abgekühlt. Verwendete man konzentriertere Lösungen und kühlte rasch ab, so schied sich das Hydroxylamin aus der abgekühlten alkoholischen Lösung plötzlich in Form weißer Blättchen aus. Arbeitet man dagegen bei etwa 5mal so großer Verdünnung und läßt langsam abkühlen, so scheidet sich das Hydroxylamin erst allmählich aus der etwa — 18° kalten alkoholischen Lösung in Form feiner Nadeln aus. Beide Modifikationen erwiesen sich, auf die folgende Methode geprüft, als reines

---

[1]) Mehr als 4—5 g Hydroxylamin aus 20 g Phosphat herauszudestillieren, erwies sich als nicht zweckmäßig, weil sich die Explosionen erfahrungsgemäß gegen Ende der Destillation (wenn die Temperatur steigt) ereignen, und außerdem das zuletzt übergehende Hydroxylamin viel Wasser enthält und nach Ammoniak riecht.

[2]) Brühl, Ber. 26, 2510 (1893).

100 prozent. Hydroxylamin.[1]) Die Kristalle wurden auf einem gehärteten Filter abgesaugt, etwas mit absolutem ca. — 18° kaltem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung des anhaftenden Alkohols getrocknet. Es ist zur Erzielung guter Ausbeuten zweckmäßig, die Substanz nicht länger als notwendig im Vakuum zu lassen, da das Hydroxylamin im Vakuum selbst im festen Zustande leicht flüchtig ist.

Zur Analyse des erhaltenen Produktes bedienten wir uns der von F. Raschig[2]) angegebenen titrimetrischen Methode, welche auf der Titration des durch Hydroxylamin in saurer Lösung aus einem Überschuß von Ferrisalzlösung gebildeten Eisenoxydulsalzes beruht. Ferrisalze reagieren in saurer Lösung mit Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$2NH_3O + 2Fe_2(SO_4)_3 = 4FeSO_4 + H_2O + 2H_2SO_4 + N_2O.$$

Wir erhielten, wenn wir die Lösung vor dem Titrieren des Ferrosalzes mit Permanganat unter Luftabschluß (Bunsen-Ventil) auf Zimmertemperatur abkühlen ließen, und die von Raschig vorgeschriebene Menge Schwefelsäure nahmen, stets genaue Resultate und können die Angabe Leubas[3]), daß die Methode Fehler von 80—160 % gibt, nicht bestätigen.

Es scheint zur Erlangung richtiger Resultate weniger darauf anzukommen, daß man, wie Leuba[4]) meint, nur bis 90° erhitzt, statt wie Raschig angibt, bis zum Sieden, als daß ein großer Überschuß von freier Schwefelsäure vorhanden ist.

Die Analysen des auf obige Weise bereiteten Hydroxylamins ergaben:

I. Das von 0,0747 g Hydroxylamin reduzierte Eisensalz brauchte zur Oxydation 92,5 ccm Kaliumpermanganatlösung. (ca. $^1/_{20}$ Normal; Titer: 20,45 ccm = 20,00 ccm $^1/_{20}$ Normal =

$$\frac{NH_3O}{2 \times 1000} = \frac{33{,}034}{2000} = 0{,}016517 \text{ g } NH_3O).$$

Dies entspricht 0,0747 g Hydroxylamin = 100 % Hydroxylamin.

---

[1]) Wegen physikalischer Verschiedenheit der beiden Modifikationen siehe bei E. Schott, a. a. O.

[2]) Ann. Chem. 241, 190 (1887).

[3]) Ann. chim. anal. appl. 9, 246—248 (1904).

[4]) A. a. O.

II. Das von 0,1065 g Hydroxylamin reduzierte Eisensalz brauchte zur Oxydation 131,1 ccm Kaliumpermanganatlösung (ca. $^1/_{10}$-normal; Titer derselbe wie bei I.).

Dies entspricht 0,1059 g Hydroxylamin = 99,4 % Hydroxylamin.

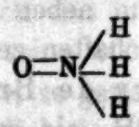
Die Verluste an Hydroxylamin beim Reinigen desselben durch Ausfrieren aus absolutem Alkohol sind gering: Aus 4,1 g des 75 prozent. Produktes wurden 2,7 g 100 prozent. Hydroxylamin erhalten, was einer Ausbeute von etwa 88 % entspricht.

Lobry de Bruyn erwähnt in seiner ersten Abhandlung über das freie Hydroxylamin[1]), daß gepulvertes Zink mit freiem Hydroxylamin in der Weise reagiert, daß Zinkoxyd und Ammoniak entsteht. Diese Reaktion verläuft nach Lobry de Bruyn auch im Vakuum und in einer trockenen Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre in demselben Sinne.

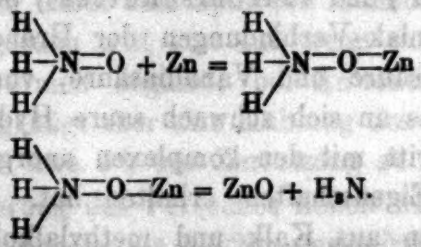
Dieser Reaktionsverlauf im Sinne der Gleichung:

$$NH_3O + Zn = ZnO + NH_3$$

spricht sehr zugunsten der Formel:



und macht außerdem die vorübergehende Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes mit vierwertigem Sauerstoff, das leicht in Ammoniak und Zinkoxyd zerfällt, wahrscheinlich:



Die Bildung eines derartigen Zwischenproduktes stünde im besten Einklange mit dem von Lobry de Bruyn angegebenen Reaktionsverlauf, mit der bekannten Additionsfähigkeit des Zinks[2]) und mit den Ansichten[3]) Willstädters über Hydroxylamindoppelsalze.

---

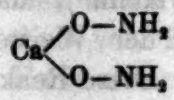
[1]) Rec. trav. chim. 11, 34 (1892).

[2]) Abegg, Handb. d. anorg. Chem. II, 2, S. 398.

[3]) Ber. 33, 1638, Anm. 2 (1900).

Es konnte nun aber im Folgenden festgestellt werden, daß bei der von Lobry de Bruyn erwähnten Reaktion zwischen Zink[1]) und Hydroxylamin unter geeigneten Versuchsbedingungen zwar ein unbeständiges kristallinisches Zwischenprodukt zu erhalten ist, daß dieses jedoch salzartiger und nicht additioneller Natur ist.

Ebenso wurde durch Einwirkung des noch viel reaktionsfähigeren metallischen Calciums auf Hydroxylamin nicht eine Verbindung von der Formel $H_2N{=}O{=}Ca$, sondern das normale Calciumsalz des Hydroxylamins

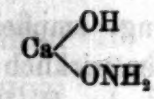


erhalten, das sich durch seine ungeheure Explosivität auszeichnet. — Ferner gelang der qualitative Nachweis der Existenz eines äußerst unbeständigen Eisensalzes des Hydroxylamins.

Daß das Hydroxylamin neben den basischen unter Umständen auch saure Eigenschaften zeigen kann, ist schon früher beobachtet worden. Lobry de Bruyn beschreibt[2]) ein Salz von der Formel $NaO{-}NH_2$ als explosive, schwammige und amorphe Masse, die man durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Hydroxylamin auf metallisches Natrium erhält. K. A. Hofmann[3]) und V. Kohlschütter[4]) beschreiben Hydroxylamin-Ammoniak-Verbindungen der Uransäure, Wolframsäure, Phosphorsäure und Vanadinsäure, von denen sie annehmen, daß das an sich schwach saure Hydroxylamin durch den Zusammentritt mit den komplexen anorganischen Säuren stärker saure Eigenschaften erhalten hat. Hofmann und Küspert stellten aus Kalk und methylalkoholischem Hydroxylamin eine amorphe Substanz dar, deren Analyse annähernd auf die Formel eines basischen Calciumsalzes des Hydroxylamins,

---

[1]) Siehe S. 327 u. ff.
[2]) Rec. trav. chim. 11, 31 (1892).
[3]) Ztschr. f. anorgan. Chem. 15, 75 (1897).
[4]) Ztschr. f. anorg. Chem. 16, 463 (1898).



stimmt.[1])

Hydroxylamin und Calcium.

Läßt man reines (elektrolytisch dargestelltes) metallisches Calcium in Form feiner Spähne auf freies, durch direkte Destillation des tertiären Hydroxylaminphosphats hergestelltes, etwa 75 prozent. Hydroxylamin einwirken, so beobachtet man die Bildung von Calciumoxyd und Ammoniak, ein Befund, der ebenso wie der von C. A. Lobry de Bruyn[2]) beschriebene Verlauf der Einwirkung von metallischem Zink auf freies Hydroxylamin eine Stütze für die $H_3N{=}O$-Formel auch in nicht saurer Lösung wäre. Bei der Einwirkung von Calcium auf das 75 prozent. Hydroxylamin findet ziemliche Erwärmung statt, die sich auch durch äußere Abkühlung nicht genügend mäßigen läßt, so daß in kurzer Zeit eine heftige Explosion weitere Beobachtungen beendigt.

Verwendet man jedoch das in der weiter oben beschriebenen Weise dargestellte reine 100 prozent. Hydroxylamin im unterschmolzenen Zustande, so gewahrt man, daß die erwähnte Temperaturerhöhung lediglich der Reaktion zwischen Calcium und Wasser zuzuschreiben war, und daß sich reines Calcium in reinem wasserfreiem Hydroxylamin unter Gasentwicklung auflöst, ohne daß dabei eine Spur von Ammoniak zu bemerken ist. Ammoniakgeruch tritt erst auf, wenn sich das Reaktionsgemisch zu erwärmen beginnt; bei Anwendung wasserfreien Hydroxylamins genügt aber eine Kühlung des Reaktionsgefäßes mit Wasser von etwa 5°, um Zersetzung zu vermeiden.

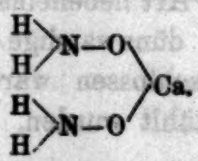
Zur Ausführung des Versuches ließen wir wegen der Explosionsgefahr nie mehr als 1—2 g wasserfreies Hydroxylamin auf einmal mit dem Calcium in Reaktion treten, und stellten mehrere Versuche dieser Art nebeneinander an. Als Reaktionsgefäße verwendeten wir dünnwandige Reagensgläser, die mit Chlorcalciumröhren verschlossen waren und von außen mit Wasser von etwa 5° gekühlt wurden. Stärkere Kühlung, etwa

---

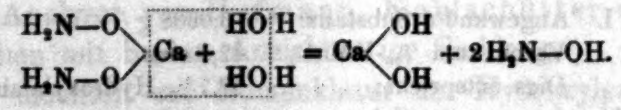
[1]) Siehe diese Arbeit S. 326.

[2]) Rec. trav. chim. 11, 34 (1892).

mit Eis oder Kältemischung, empfiehlt sich nicht, da hierbei das Hydroxylamin, wenn es wirklich rein ist, leicht fest wird. Auf vollkommene Reinheit des Hydroxylamins ist besonderer Wert zu legen, da das entstehende Produkt schon durch die geringsten Spuren von Wasser zersetzt wird. Das Calcium wird in reinem Zustand in Form feiner blanker Spähne etwa decigrammweise in das Hydroxylamin eingetragen, und mit der Zugabe neuer Mengen gewartet, bis sich die zuletzt hinzugefügten Calciumstückchen aufgelöst haben. Man trägt auf diese Weise eine dem angewandten Hydroxylamin etwa gleiche Gewichtsmenge Calcium ein, hört aber mit der Zugabe des Metalls unter Umständen schon auf, sowie sich ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerklich macht. Gegen Ende der Reaktion löst sich das Calcium nicht mehr auf, sondern es scheidet sich ein weißes Salz ab. In diesem Stadium ist die Reaktion äußerst gefährlich, denn das entstehende Calciumsalz des Hydroxylamins ist ungeheuer explosiv; viel explosiver, als das freie Hydroxylamin selbst. Nach Beendigung der Reaktion wird mit etwa dem zehnfachen Volumen vollkommen wasserfreien, über gebrannten Kalk und metallisches Calcium destillierten Alkohols verdünnt, wodurch die Hauptmenge des Salzes in amorphem Zustand ausfällt. Nun wird mit ebenso wasserfreiem Alkohol ausgewaschen, bis der Waschalkohol frei von Hydroxylamin ist (Probe mit Jod- oder Fehlingscher Lösung). Das abgesaugte und ausgewaschene Salz muß wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen die Luftfeuchtigkeit noch alkoholfeucht in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gebracht und darin getrocknet werden. So dargestellt, stellt das Salz ein rein weißes, trockenes, amorphes Pulver dar, von dem schon wenige Milligramme, auf dem Spatel erhitzt, bei etwa 180° mit dem Getöse eines Kanonenschusses detonieren. Die Substanz ist das normale Calciumsalz des Hydroxylamins von der Formel:



Das Salz wird von Wasser vollkommen hydrolytisch gespalten im Sinne der Gleichung:



Schon die Luftfeuchtigkeit zersetzt es merklich, und da das Hydroxylamin sehr leicht flüchtig ist, waren Hydroxylaminverluste beim Abwägen unvermeidlich, weshalb die Hydroxylamin-Bestimmungen hinter dem theoretischen Wert etwas zurückbleiben. Dadurch erklärt sich auch die mehrfach beobachtete Tatsache, daß das Salz schon nach einigen Minuten Liegens an der Luft lange nicht mehr so heftig explodiert, wie unmittelbar nach der Entnahme aus dem Exsikkator, in welchem es unverändert haltbar ist.

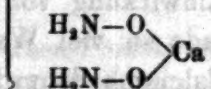
Kalk-Bestimmungen durch Glühen, oder durch Zersetzung mit Säuren ewiesen sich wegen der dabei auftretenden Explosionen als unausführbar. Zu den Bestimmungen des Calciums bedienten wir uns deshalb mit Vorteil folgender einfacher Methode:

Das in einem vorher gewogenen Porzellantiegel möglichst rasch abgewogene Salz wurde in ein leeres, mit einigen Kubikzentimetern Wasser beschicktes Exsikkatorengefäß gestellt. Nach einiger Zeit (stets sicher im Verlauf von 3—4 Stunden) hatte sich das Salz in dem feuchten Raume vollkommen hydrolytisch zersetzt; die Hauptmenge des Hydroxylamins befand sich in dem Wasser, und der Tiegelinhalt bestand aus reinem Calciumhydroxyd und konnte nun ohne Gefahr einer Explosion und ohne Verlust bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Calciumoxyd gewogen werden.

Die Kalkbestimmungen ergaben:

I.	Angewandte Substanz:	0,1295 g	
	Gewogenes CaO:	0,0682 g	
	Dies entspricht:	37,7 % Calcium	
II.	Angewandte Substanz:	0,1031 g	
	Gewogenes CaO:	0,0529 g	
	Dies entspricht:	36,7 % Calcium	
III.	Angewandte Substanz:	0,1542 g	
	Gewogenes CaO:	0,0801 g	
	Dies entspricht:	37,1 % Calcium	

Die Theorie:



erfordert 38,52 % Calcium.

Die Hydroxylamin-Bestimmungen nach Raschig[1]) durch Titration des aus einer Ferriammonsulfatlösung vermittels des Hydroxylamins gebildeten Ferosalzes mit $^1/_{20}$-normaler Permanganatlösung ergaben:

[1]) Ann. Chem. 241, 190 (1887). Vgl. auch diese Arbeit S. 320.

I.	Angewandte Substanz:	0,0608 g
	Verbr. ccm $^1/_{20}$-$KMnO_4$:	42,5 ccm
	Dies entspricht:	57,7% Hydroxylamin.
II.	Angewandte Substanz:	0,0623 g
	Verbr. ccm $^1/_{20}$-$KMnO_4$:	43,0 cm
	Dies entspricht:	57,0% Hydroxylamin.

Die Theorie erfordert, daß bei der Zersetzung des Salzes nach der Gleichung:

$$Ca(ONH_2)_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2NH_2.OH$$

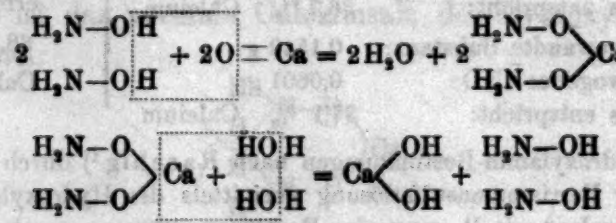
63,4% Hydroxylamin entstehen.

Beim Abwägen und Zersetzen des Salzes sind Hydroxylaminverluste unvermeidlich. Eine Probe des Salzes, welches einen Gehalt von 57,0% Hydroxylamin ergeben hatte, wurde etwa 10 Minuten lang an der Zimmerluft liegen gelassen und dann eine Hydroxylaminbestimmung ausgeführt, die folgendes Resultat hatte:

Angewandte Substanz: 0,0601 g, Verbr. ccm $^1/_{20}$-$KMnO_4$: 38,5 ccm. Dies entspricht: 52,9% Hydroxylamin. Das Salz hatte also beim 10 Minuten langen Liegen an der Zimmerluft 4,1% Hydroxylamin verloren. — Auf die Resultate der Kalkbestimmungen hat natürlich die Zersetzung des Salzes durch die Luftfeuchtigkeit keinen so großen Einfluß, weil ja kein Kalk dabei verloren geht.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas erwies sich als unausführbar, weil das Salz sowohl von trockener Kohlensäure unter Freiwerden von Hydroxylamin, als auch von Kupferoxyd schon in der Kälte zersetzt wird.

Da sich das Salz in der angedeuteten Weise mit den geringsten Mengen Wasser spontan umsetzt, vermuten wir, daß das von K. A. Hofmann und V. Kohlschütter[1]) beschriebene basische Calciumsalz des Hydroxylamins ein molekulares Gemenge von Calciumhydroxyd und dem soeben beschriebenen neutralen Calciumsalz des Hydroxylamins ist; denn bei der Einwirkung von Calciumoxyd auf Hydroxylamin entsteht gerade so viel Wasser, daß die Hälfte des normalen Salzes in Calciumhydroxyd übergeführt werden kann.



[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 16, 463 (1898). Vergl. S. 322 dieser Arbeit.

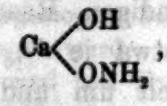
Die Analysen von Hofmann, Kohlschütter und Küspert stehen mit beiden Ansichten im Einklang.[1])

Wir möchten zur Nomenklatur der Hydroxylaminverbindungen vorschlagen, derartige Salze, wie das soeben beschriebene Calciumsalz des Hydroxylamins, in welchem also der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, analog den Chromiten usw. Hydroxylamite zu nennen, zum Unterschied von den noch nicht bekannten Hydroxylamiden, bei welchen analog wie in den Amiden das Metall direkt an den Stickstoff gebunden sein müßte, und zuletzt zum Unterschied von den Hydroxylaminaten, welche analog den Hydraten, Ammoniakaten, Aminaten und Hydrazinaten Molekülverbindungen des Hydroxylamins sein sollen.

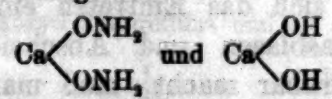
Hydroxylamin und Zink.

Auch die schon mehrfach erwähnte[2]), von C. A. Lobry de Bruyn[3]) beschriebene Reaktion zwischen metallischem Zink und freiem Hydroxylamin führt unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln zur Isolierung eines kristallisierenden, von Lobry de Bruyn nicht beobachteten Zinksalzes

[1]) Mag nun bei der Einwirkung von konz. methylalkoholischer Lösung von Hydroxylamin auf Calciumoxyd nach Hofmann und Kohlschütter ein basisches Calciumsalz von der Formel



oder ein molekulares Gemenge von



entstehen, man kann die Tatsache, daß in dem erhaltenen Produkt eine dem Calciumoxyd äquivalente Menge Hydroxylamin enthalten ist dazu benutzen, um in Gemengen von Calciumoxyd mit leicht hydrolisierbaren Calciumsilikaten den freien Kalk nachzuweisen und zu bestimmen. Die Anwesenheit von Hydroxylamin in dem mit konz. methylalkoholischer Hydroxylaminlösung behandelten und mit Methylalkohol ausgewaschenen Pulver zeigt freien Kalk an, denn ein Versuch mit Calciumsilikat ergab, daß von letzterem keine Spur Hydroxylamin aufgenommen wird. Die Entscheidung dieser Frage ist für die Erkenntnis der Konstitution gewisser künstlichen Silikate (Portland-Cement) von Wichtigkeit und wurde bisher vergebens angestrebt.

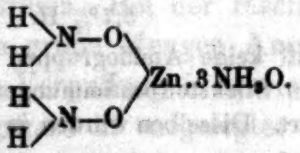
[2]) S. 321 dieser Arbeit. [3]) Rec. trav. chim. 11, 34 (1892).

des Hydroxylamins. Auch hier beobachtet man bei unvorsichtiger Einwirkung von gepulvertem Zink auf Hydroxylamin eine heftige, sich oft bis zur Explosion steigernde Reaktion, unter Bildung von Zinkoxyd und Ammoniak. Will man die Reaktion so weit mäßigen, daß kein Ammoniak dabei entsteht (was immer ein Zeichen von Zersetzung ist), so muß man mit Eis kühlen und das reine Hydroxylamin, damit es hierbei nicht fest wird, mit etwas Wasser verdünnen. Man verfährt dabei so, daß man das geschmolzene reine Hydroxylamin tropfenweise so lange mit Wasser versetzt, bis die Mischung in Eis nicht mehr fest wird; man braucht auf 3 g Hydroxylamin etwa 10 Tropfen Wasser. Von derartig konzentrierten Hydroxylaminlösungen wird das Zinksalz im Gegensatz zum Calciumsalz, bei dessen Darstellung jede Spur Wasser peinlichst zu vermeiden war, nicht hydrolytisch gespalten; auch die Explosionsgefahr wird hier durch die Zugabe von etwas Wasser nicht erhöht, da beim Eintragen von Zink in Wasser ja keine Temperaturerhöhung eintritt. Die Zugabe von mehr Wasser ist zu vermeiden, denn sie verhindert unter Umständen das Zustandekommen der Reaktion, verschlechtert die Ausbeute und beeinträchtigt die Reinheit des Produktes.

In je 3 g dieses Hydroxylamins, welches sich zweckmäßig in einem dünnwandigen Reagensglas befindet, trägt man in Portionen von etwa je $^1/_{10}$ g fein gefeiltes, reines, blankes Zink ein, schüttelt um und erwärmt vorsichtig bis etwa 30°. Sobald sich das Eintreten einer Reaktion durch Aufsteigen von Gasblasen und Abscheiden eines weißen Niederschlags bemerkbar macht, muß man schnell mit Eiswasser abkühlen, da sonst die Reaktionswärme das gebildete Produkt und unter Umständen das überschüssige Hydroxylamin zur Explosion bringt. Hat sich im Verlauf einiger Minuten die Reaktion im Eis gemäßigt, so kann man mit dem Eintragen des Zinks fortfahren.

Nach Zugabe der dem angewandten Hydroxylamin ungefähr gleichen Menge Zink, verdünnt man die Masse mit etwa dem zehnfachen Volumen absolutem Alkohol, in welchem das Salz unlöslich ist und in Form glitzernder Kristalle, die sich leicht absaugen und auswaschen lassen, zu Boden sinkt.

Oft (namentlich bei Anwendung zu verdünnten Hydroxylamins) bildet sich ein amorphes Zersetzungsprodukt (Zinkhydroxyd durch hydrolytische Spaltung), von dem die spezifisch schwereren Kristalle durch öfteres Dekantieren mit absolutem Alkohol leicht zu trennen sind. Ebenso, jedoch etwas schwieriger, läßt sich das kristallinische Salz von dem überschüssigen, schwereren Zink trennen. Das Salz wird auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit absolutem Alkohol bis zum Verschwinden der Hydroxylaminreaktion im Waschalkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse des Salzes, welche wegen seiner Zersetzlichkeit sofort nach dem Trocknen vorgenommen werden muß, ergab, daß die Substanz ein normales Zinksalz des Hydroxylamins mit drei Molekülen Hydroxylamin ist:



Im Sinne der oben (S. 327) gemachten Nomenklaturvorschläge wäre also diese Substanz das „Tri-Hydroxylaminat des Zinkhydroxylamits".

Die Bestimmungen des Zinkes wurden in der Weise ausgeführt, daß die im Porzellantiegel abgewogene Substanz zweimal auf dem Wasserbade mit Wasser eingedampft wurde. Hierbei entstebt durch hydrolytische Spaltung Zinkhydroxyd und Hydroxylamin. Das letztere verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, und das Zinkhydroxyd wird zuletzt durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt und als solches gewogen.

	I.	II.	III.
Abgewogene Substanz:	0,1525 g	0,1986 g	0,1960 g
Gewogenes ZnO:	0,0540 g	0,0716 g	0,0707 g
Gefunden:	28,5 % Zn	29,0 % Zn	29,0 % Zn
Berechnet:	28,6 % Zn	28,6 % Zn	28,6 % Zn

Bei dem Versuch einer Stickstoffbestimmung nach Dumas zeigte sich, daß sich das Salz beim Mischen mit Kupferoxyd zersetzt, manchmal sogar unter Feuererscheinung. Das Salz mußte daher zur Erzielung einer größeren Verteilung mit ausgeglühtem feinem Quarzsand gemischt werden. Die Verbrennungen wurden in einem 120 cm langen Rohr ausgeführt, um durch Vorlegen größerer Mengen Kupferoxyd und zweier Kupferspiralen eine sichere Überführung des Hydroxylamins in Stickstoff zu erzielen.

Die Stickstoffanalysen hatten folgendes Resultat:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,0848 g	0,0916
Gemessener Stickstoff:	23,0 ccm (feucht).	25,1 ccm (feucht).
Barometerstand:	750 mm	755 mm
Temperatur:	16°	16°
Das ergibt:	31,1% N.	31,6% N.
Berechnet:	30,7% N.	30,7% N.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs wurde die Substanz im Porzellanschiffchen verbrannt, doch mußte man hierbei sehr vorsichtig zu Werke gehen, da bei zu schneller Erhitzung das Salz explodierte und das Rohr heftig zertrümmerte.

Die Wasserstoffbestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,1986 g	0,1960 g
Abgewogenes Wasser:	0,0983 g	0,1014 g
Gefundener Wasserstoff:	5,5%	5,8%
Berechnet:	5,7% H.	5,8% H.

Zum Nachweis, daß keine Amidogruppen in dem Salz enthalten sind, wurden die obigen Stickstoffbestimmungen durch Hydroxylaminbestimmungen kontrolliert. Dieselben wurden in der auf S. 320 beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Kaliumpermanganatlösung wurde frisch mit $^1/_{10}$ n-Oxalsäure eingestellt, resp. auf den Titer geprüft.

Die Hydroxylamintitrationen ergaben:[1])

Analyse I.

Abgewogene Substanz:	0,0424 g
Gebrauchte $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$-Lösung:	38,00 ccm
Dies entspricht:	72,4% NH_2OH
Berechnet:	72,3% NH_2OH.

Analyse II.

Abgewogene Substanz:	0,0437 g
Gebrauchte $KMnO_4$-Lösung:	38,83 ccm
Dies entspricht:	71,8% NH_2OH
Berechnet:	72,3% NH_2OH.

Auch das amorphe Produkt, das bei der Bildung des kristallisierten Salzes nebenbei entsteht, wurde analysiert, doch zeigte es keine konstante Zusammensetzung und schloß wahrscheinlich noch kristallisiertes Salz in wechselnden Mengen ein. Mit dem kristallisierten Salz wurden folgende Versuche ausgeführt:

In einem durch ein Schliffstück mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage verbundenen Rohr, das sich in einem

[1]) Titer der Permanganatlösung: 20,45 ccm der Lösung = 20,00 ccm $^1/_{20}$-Normal.

Luftbade befand, wurde etwa 0,01 g des Salzes vorsichtig und allmählich auf etwa 50° erwärmt. Dabei trat Zersetzung ein, indem sich Hyproxylamin abspaltete. Ein großer Teil des Hydroxylamins ließ sich in dem vorgelegten Wasser nachweisen, welches aber keine Spur von Ammoniak enthielt, während der Rest des Hydroxylamins beim Salz geblieben war.

Das Salz hat keinen bestimmten Schmelz- oder Verpuffungspunkt, denn beim allmählichen Anwärmen im Schmelzpunktsröhrchen entweicht nach und nach alles Hydroxylamin und es hinterbleibt zuletzt Zinkoxyd, ohne daß man irgend eine plötzliche Veränderung der Substanz bemerken kann.

Auf dem Spatel oder im Reagensglase rasch erhitzt, verpufft die Substanz mit dem bläulichen Lichte des Zinkdampfs, und die Lichterscheinung zeigt auch die charakteristischen Linien des Zinkspektrums. Bei der raschen Zersetzung durch Verpuffung entstehen große Mengen Ammoniak.

Nimmt man die Verpuffung in einem Rohr vor, und treibt dann die Verpuffungsgase in vorgelegtes Wasser, so läßt sich in dem Wasser viel Ammoniak, aber keine Spur Hydroxylamin nachweisen. Ammoniak entsteht also bei der Zersetzung des Salzes erst nachträglich aus dem Hydroxylamin durch die hohe Temperatur, und damit ist wohl die Angabe Lobry de Bruyns[1]) in Einklang zu bringen, nach welcher Zink von Hydroxylamin zu Zinkoxyd oxydiert wird, wobei das Hydroxylamin in Ammoniak übergeht.

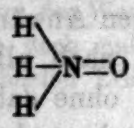
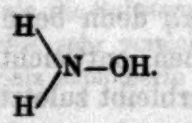
Erhitzt man das Salz vorsichtig auf höhere Temperaturen, so erhält man im vorgelegten Wasser neben Hydroxylamin auch Ammoniak, ohne daß dabei Verpuffung eintritt; der Rückstand besteht aus Zinkoxyd.

Hydroxylamin und Eisensalze.

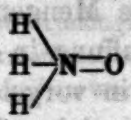
F. Haber[2]) berichtet über eine Oxydationswirkung des freien Hydroxylamins, bezw. der Hydroxylaminsalze in alkalischer Lösung, nämlich die Oxydation einer ammoniakalischen Ferrosalzlösung bezw. einer natronalkalischen Emulsion von Ferrohydroxyd zu Ferrihydroxyd, wobei das Hydroxylamin nahezu vollständig in Ammoniak übergehen soll. Haber gibt an daß man, zumal beim Arbeiten in der Wärme, oft quantitative

[1]) A. a. O. siehe auf S. 321 dieser Arbeit. [2]) Ber. 29, 2444 (1896).

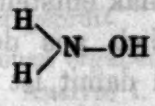
Ammoniakausbeuten erhält; er schreibt aber auch, daß man manchmal auffallenderweise nur geringe Ausbeuten an Ammoniak beobachtet. Da Hydroxylaminsalze in saurer Lösung reduzierend auf Ferrisalze einwirken, wobei aller Stickstoff quantitativ in Stickoxydul übergeht[1]), macht Haber die Annahme, daß das Hydroxylamin in alkalischer Lösung tautomer ist, im Sinne der Formeln:

1.  und 2.  .

Haber bringt die von ihm beobachteten oxydierenden Eigenschaften mit nahezu quantitativen Ammoniakausbeuten mit dem Formelbilde 1 in besseren Einklang. Diese Ansicht widerspricht der von uns vertretenen Anschauung, daß das Hydroxylamin nur in seinen Salzen mit Säuren wie



reagiert, und gerade in alkalischer Lösung sich nur wie



verhält.

Wir haben bei einer Wiederholung der Haberschen Versuche keine quantitativen Ausbeuten an Ammoniak erhalten können; die Reaktion zwischen Alkali, Ferrosalz und Hydroxylaminsalz war stets von einer äußerst stürmischen Gasentwicklung begleitet und ein Geruch von Ammoniak trat erst gegen Ende der Reaktion auf. Die Gasentwicklung ist manchmal so stürmisch, daß der Gefäßinhalt überschäumt. Die Einwirkung von Hydroxylaminsalz auf eine ammoniakalische Lösung von Ferrohydroxyd verläuft ebenfalls unter heftiger Gasentwicklung; das entwickelte Gas besteht etwa zu gleichen Teilen aus Stickstoff und Stickoxydul.

Die quantitative Verfolgung dieses Oxydationsvorgangs wird dadurch gestört, daß Ferrihydroxyd katalytisch zersetzend auf Hydroxylaminsalze einwirkt.

---

[1]) Meyeringh, Ber. 10, 1940 (1877).

[2]) Vergl. auch Berthelot, Ber. 9, 1448.

Wir haben uns bis jetzt qualitativ davon überzeugt, daß die katalytische Zersetzung in neutraler, und namentlich stark in alkalischer Lösung statthat. Die Produkte dieser Zersetzung sind Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul.

Die Versuche wurden mit frisch gefälltem, vollständig ausgewaschenem Ferrihydroxyd und vollkommen ammoniakfreiem Hydroxylaminsulfat, das nach der Methode von Adams[1]) dargestellt und mehrmals umkristallisiert worden war, ausgeführt.

Gibt man zu einer neutralen Lösung von Hydroxylaminsulfat bei Zimmertemperatur frisch gefälltes Ferrihydroxyd, so läßt sich zunächst keine Veränderung beobachten; aber beim gelinden Erwärmen beginnt bei 70°—80° an den Eisenhydroxydpartikelchen eine Gasentwicklung, die beim Erkalten wieder nachläßt. Hält man jedoch die Temperatur auf ca. 80°, so dauert die Gasentwicklung fort; filtriert man nach dem Aufhören der Gasentwicklung ab, so läßt sich im Filtrat mit Fehlingscher Lösung oder vermittelst Bambergers[2]) Hydroxamsäure-Reaktion kein Hydroxylamin mehr nachweisen. Dagegen gibt das Filtrat mit Nesslerschem Reagens starke Ammoniakreaktion; das Filtrat erwies sich aber bei näherer Prüfung frei von Salpeter-, salpetriger- und untersalpetriger Säure, und frei von Eisen.

Mit dem Eisenhydroxyd geht bei der Reaktion eine merkwürdige Veränderung vor sich; das anfangs braunrote, flockige Ferrihydroxyd wird während der Reaktion ziegelrot und feinpulverig. Wir vermuteten deshalb eine chemische Veränderung in dem Eisenrückstand auffinden zu können, und dachten zunächst an basisches Sulfat; es ließ sich aber in dem Rückstand keine Spur Schwefelsäure nachweisen.

Auch die Annahme, daß in dem ziegelroten Niederschlag eine Verbindung von Hydroxylamin mit Ferrihydroxyd vorliege, erwies sich als irrig, denn es ließ sich in dem Niederschlag kein Stickstoff nachweisen.

Eine an der Luft getrocknete Probe des Eisenniederschlags wurde mit reiner Zuckerkohle innig zerrieben und mit Kalium zusammengeschmolzen. Nach dem Auflösen des Reaktionsprodukts in Wasser wurde Natronlauge, Ferro- und Ferrisalz zugegeben und gekocht; nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert; es fiel jedoch keine Spur von Berlinerblau aus, auch nicht nach längerem Stehen.

1,5143 g des lufttrockenen Eisenrückstandes wurden im Kohlensäurestrom geglüht; um event. entstehende Oxyde des Stickstoffs zu reduzieren, wurde eine ca. 15 cm lange Kupferspirale vorgelegt, und während die Substanz erhitzt wurde, im Glühen erhalten. Der event. entstehende Stickstoff sollte über Kalilauge im Schiffschen Apparat aufgefangen werden; es wurde 5 Stunden lang geglüht, ohne daß sich über der Kalilauge Gas ansammelte.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 28, 198 (1902).

[2]) Ber. 32, 1803 (1899).

Auch vermittelst einer regelrechten Verbrennung der mit Kupferoxyd innig gemischten Substanz im Rohr mit vorgelegter Kupferspirale ließ sich in der Substanz kein Stickstoff nachweisen.

Der lufttrockene Eisenniederschlag hat eine ziegelrote Farbe und versprüht beim Glühen; nach dem Glühen ist er braunrot. Glüht man ihn mit einer Stichflamme an einem Punkte an, so breitet sich die Sprüherscheinung von allein durch die ganze Masse fort. Ähnliches haben auch schon Jannasch und Kohen[1]) beobachtet.

Die Substanz löst sich, wenn sie nicht geglüht wurde, leicht in verdünnten Mineralsäuren auf; nimmt man die Auflösung im Bunsenschen Ventilkölbchen bei Luftabschluß vor und gibt dann etwas Permanganatlösung hinzu, so bleibt die Permanganatfärbung schon beim ersten Tropfen bestehen. Ein niederes, etwa luftbeständiges Oxyd des Eisens liegt also nicht vor. Andererseits entwickelt die Substanz mit Salzsäure kein Chlor, so daß auch ein event. beständiges höheres Oxyd des Eisens ausgeschlossen ist.

Um die bei der Zersetzung entstehenden Gase zu untersuchen, wurde die Reaktion unter Luftabschluß in einem Hempelschen Gasentbindungsapparat[2]) vorgenommen.

Aus ca. 1 g Hydroxylaminsulfat, gelöst in 30 ccm Wasser, und einer Aufschlämmung von ca. 5 g Ferrihydroxyd in 30 ccm Wasser entstanden im Verlauf von etwa 4 Stunden bei Wasserbadtemperatur ungefähr 60 ccm eines farblosen Gases, das über Quecksilber aufgefangen wurde. Es war in dieser Zeit noch nicht alles Hydroxylamin zersetzt worden, denn im Filtrat vom Eisenhydroxyd ließ sich noch Hydroxylamin nachweisen.

Das Gas entzündete einen glimmenden Span; es gab mit Ferrosulfatlösung keine Braunfärbung, war also frei von Stickoxyd.

48,3 ccm des Gases wurden bis zur Konstanz des Volumens in einer Absorptionspipette mit absolutem Alkohol geschüttelt, wodurch alles Stickstoffoxydul absorbiert wird.[3]) Nach der Absorption mit Alkohol betrug das Volumen 22,8 ccm, und von diesem Rest wurden durch Kalilauge noch 0,3 ccm absorbiert, die man als Alkoholdampf betrachten kann. Das zuletzt erhaltene Volumen blieb nach dem Schütteln mit alkalischem Pyrogallol konstant.

---

[1]) W. Kohen, Quantitative Trennungen mit Wasserstoffsuperoxyd, Persulfat und Hydroxylamin. Inaug.-Dissert., Heidelberg 1902, S. 9.

[2]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl., S. 63.

[3]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl., S. 176.

Demnach bestanden die 48,3 ccm Gas aus 22,5 ccm Stickstoff und 25,8 ccm Stickoxydul.

Die soeben beschriebene katalytische Zerlegung des Hydroxylaminsulfats erfolgt nicht nur durch frisch gefälltes Ferrihydroxyd; sie ließ sich auch hervorrufen, wenn man an Stelle des Hydroxylaminsulfats das Chlorid und an Stelle des frisch gefällten Ferrihydroxyds lufttrockenes Eisenhydroxyd oder basisches Ferricarbonat anwandte.

Aus dem Umstande, daß man stets wechselnde Mengen Ferrihydroxyd, und zwar immer unverhältnismäßig große, zur vollständigen Zersetzung einer geringen Menge Hydroxylaminsalz nehmen muß (etwa 10—20 Gewichtsteile Ferrihydroxyd auf einen Gewichtsteil Hydroxylaminsalz) schließen wir, daß nur der Teil des Ferrihydroxyds zersetzend auf Hydroxylaminsalze einwirkt, der sich in kolloidalem Zustande befindet. Damit könnte man auch die von Haber beobachtete Tatsache erklären, daß bei der Oxydation von Ferrihydroxyd durch Hydroxylamin in manchen Fällen nur sehr geringe Mengen Ammoniak entstehen. — Auch auf eine Lösung von freiem Hydroxylamin wirkte Ferrihydroxyd unter Bildung von Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul katalytisch zersetzend ein.

Daß Ferrihydroxyd überhaupt katalytisch zersetzend auf Hydroxylamin und dessen Salze einwirkt, ist nicht weiter merkwürdig; denn einerseits hat Tanatar[1]) gezeigt, daß Hydroxylamin- und auch Hydrazinsalze durch Platinmohr katalytisch zersetzt werden, und zwar stellte Tanatar bei dieser Zersetzung des Hydroxylamins Stickstoff, Stickoxydul und Ammoniak fest, also qualitativ dieselben Produkte, wie wir sie bei der katalytischen Zersetzung des Hydroxylamins durch Ferrihydroxyd beobachteten.

Andererseits ist eine Reihe von Fällen bekannt, bei denen die Oxyde des Eisens katalytische Wirkungen ausüben. Wir erinnern an die in der Technik jetzt vielfach angewandte katalytische Beschleunigung der Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd vermittelst des Eisenoxyds der Kiesabbrände.[2])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 475 und 41, 37 (1902).
[2]) Vergl. R. Knietsch, Ber. 34, 4069 (1901).

Die katalytisch zersetzende Wirkung des Eisenoxyds auf Wasserstoffsuperoxyd wurde eingehend von Tamann[1]), Spring[2]), Brode[3]) und Bredig und Müller v. Berneck[4]) untersucht. Alle diese Forscher beobachteten bei der Eisenoxydkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds eine ähnliche Farbenveränderung des Ferrihydroxyds, wie wir sie bei der Einwirkung des Ferrihydroxyds auf Hydroxylaminsalze wahrnehmen konnten. — Brode[3]) vermutet ein intermediär entstehendes äußerst unbeständiges Eisensuperoxyd; er erhielt auch durch Fällung eines Gemisches von Ferrichlorid und Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak Niederschläge, die sich vom gewöhnlichen Ferrihydroxyd durch ihre lebhafte ziegelrote Farbe unterscheiden. Bredig[4]) nimmt entgegen Spring[2]) an, daß wenigstens bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds von allen Formen des Eisenoxyds gerade die kolloidale die unwirksamste ist. — Durch diese katalytische Reaktion wird die quantitative Verfolgung einer Oxydationswirkung im Sinne des Haberschen Reaktionsverlaufes unmöglich gemacht.

Durch die bei dem Studium der Einwirkung von Calcium und Zink auf Hydroxylamin[5]) gemachten Erfahrungen schien es nun naheliegend, daß sich auch bei dieser Reaktion eine wenig beständige Eisen-Hydroxylaminverbindung als Zwischenprodukt bildet.

Es ist gelungen nachzuweisen, daß sich tatsächlich eine gegen Wasser und auch im alkoholfeuchten Zustand gegen Temperaturerhöhung empfindliche unbeständige Verbindung von Hydroxylamin und Eisen bildet.

Zur Führung des Nachweises verfuhren wir folgendermaßen: Zu einer etwa 5prozent. absolut alkoholischen Lösung von reinem Hydroxylamin wurde bei etwa — 18° unter langsamem Rühren eine ebenso kalte Lösung von Eisenchlorid in absolutem Alkohol tropfenweise zugegeben. Es fiel ein braunes Reaktionsprodukt zu Boden, ohne daß dabei die geringste Gasentwicklung oder Ammoniakgeruch auftrat, was der Fall war, wenn nicht genügend stark abgekühlt wurde. Ebenso trat unter Gasentwicklung und unter Freiwerden von Ammoniak spontane

[1]) Zeitscht. f. physik. Chem. 4, 422.
[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) 30, 32 (1895).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 303 (1901).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 278 u. f. (1899).
[5]) Siehe diese Arbeit S. 323—327.

Zersetzung ein, wenn der Niederschlag mit Wasser von Zimmertemperatur übergossen, oder auch nur der alkoholfeuchte Niederschlag außerhalb der Kältemischung sich selbst überlassen wurde. Der Niederschlag wurde deshalb möglichst rasch auf einem mit Kältemischung gut gekühlten Trichter mit absolutem, auf etwa $-18°$ abgekühltem Alkohol so lange ausgewaschen, bis sich im ablaufenden Waschalkohol kein Hydroxylamin mehr nachweisen ließ. Da sowohl das freie Hydroxylamin, als auch das Hydroxylaminchlorid in absolutem Alkohol leicht löslich sind, werden diese beiden Substanzen auf die angegebene Weise sicher entfernt.

Trotzdem enthielt der vollkommen ausgewaschene Rückstand beträchtliche Mengen Hydroxylamin, ein sicheres Zeichen, daß sich bei der niederen Temperatur in absolut alkoholischer Lösung aus Hydroxylamin und Ferrihydroxyd im Entstehungszustande eine unter den angegebenen Versuchsbedingungen — aber auch nur unter diesen — beständige Eisen-Hydroxylaminverbindung bildete. Da sich diese Substanz mit Wasser von Zimmertemperatur unter Bildung derselben Produkte zersetzt, die man direkt erhält, wenn man bei Zimmertemperatur wäßriges Hydroxylamin auf Ferrihydroxyd oder Eisensalze einwirken läßt, so steht der Annahme nichts im Wege, daß diese zersetzliche Substanz das unbeständige Zwischenprodukt bei der katalytischen Zersetzung des Hydroxylamins durch Ferrihydroxyd ist.

Die Substanz bildet sich auch aus fertigem Ferrihydroxyd und alkoholischem freiem Hydroxylamin, jedoch in viel geringerer Menge, als bei der Verwendung alkoholischer Ferrichloridlösungen. In allen Fällen tritt nie vollständige Umsetzung des gesamten vorhandenen Eisens zu der Eisen-Hydroxylaminverbindung ein, sondern man erhält ein Gemisch dieser Verbindung mit unverändertem Ferrihydroxyd, von welchem sie sich, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht trennen läßt. Deshalb ergaben auch die verschiedensten Hydroxylaminbestimmungen, die wir mit der über Schwefelsäure im Vakuum kurz getrockneten Substanz ausführten, einen schwankenden Hydroxylamingehalt von 10—20% Hydroxylamin.

Wenn man bedenkt, daß die Substanz bei der Darstellung bis zum völligen Verschwinden der Hydroxylaminreaktion[1])

[1]) Wir benutzten unter anderem die von E. Bamberger [Ber. 32, 1803 (1899)] beschriebene, sehr empfindliche Hydroxylaminreaktion, welche auf der Bildung benzhydroxamsauren Eisens beruht.

ausgewaschen wurde, ist dieser Hydroxylamingehalt so beträchtlich, daß er sicher das Vorhandensein einer Eisen-Hydroxylaminverbindung beweist. Auch im trockenen Zustande ist die Substanz sehr zersetzlich. Beim gelinden Erwärmen verpufft sie — je nach der Menge Eisenoxyd, die beigemischt ist — mehr oder weniger heftig, unter Bildung von braunen Stickstoffoxyden und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung findet beim ruhigen Liegenlassen im geschlossenen Gefäß allmählich statt. Die Untersuchungen über diese Substanz, in der wir ein unbeständiges Eisenhydroxylamit vermuten, werden fortgesetzt.

Hexafluosilicat und Hexafluotitanat des Hydroxylamins.

1. Hydroxylaminhexafluosilicat, $(NH_3O)_2 . H_2SiF_6 + 2H_2O$.

Etwa 16prozent. wäßrige Lösungen reiner Kieselfluorwasserstoffsäure wurden mit etwa 25prozent. wäßrigen Lösungen reinen freien Hydroxylamins[1]) in solchem Mengenverhältnis vermischt, daß auf 1 Mol. Kieselfluorwasserstoffsäure 2 Mol. Hydroxylamin kamen. Die klare Mischung beider Lösungen läßt man in einer Platinschale[2]) im Vakuum freiwillig verdunsten. Im Verlaufe von 8—14 Tagen scheiden sich Kristalle des Salzes ab, die man durch Abspülen mit Wasser von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure im Vakuum trocknet.

Die Hydroxylaminbestimmungen wurden nach Meyeringh[3]) durch Titration mit Jodlösung bei Gegenwart von Magnesia ausgeführt und hatten folgendes Ergebnis:

I.	Angewandte Substanz:	0,1393 g
	gebr. $^1/_{10}$ Jodlösung:	21,85 ccm,
dies entspricht einem		
	Hydroxylamingehalt von:	25,9 % Hydroxylamin
	die Theorie erfordert:	26,77 % Hydroxylamin.
II.	Angewandte Substanz:	0,1094 g
	verbr. $^1/_{10}$ Jodlösung:	17,30 ccm,

[1]) Darstellung dieses siehe S. 318 dieser Arbeit.

[2]) Konzentrierte Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure greifen Glas und Porzellan an, wodurch das Produkt durch Alkalisalze verunreinigt wird.

[3]) Ber. 10, 1940 (1877).

dies entspricht einem

Hydroxylamingehalt von: 26,1 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert: 26,77 % Hydroxylamin.

Das Salz ist in absolutem Äthylalkohol fast unlöslich, in Methylalkohol schwer löslich und in Wasser leicht löslich. Aus siedendem Methylalkohol läßt es sich umkristallisieren und fällt aus der kaltgewordenen methylalkoholischen Lösung allerdings sehr langsam in Form feiner Schüppchen aus. Dieses Präparat ist sehr rein. Die Hydroxylaminbestimmungen ergaben:

III. Angewandte Substanz: 0,1300 g
verbr. $^1/_{10}$ Jodlösung: 20,67 ccm,

dies entspricht einem

Hydroxylamingehalt von: 26,3 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert: 26,77 % Hydroxylamin.

IV. Angewandte Substanz: 0,1423 g
verbr. $^1/_{10}$ Jodlösung: 22,35 ccm,

dies entspricht einem

Hydroxylamingehalt von: 25,9 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert: 26,77 % Hydroxylamin.

V. Angewandte Substanz: 0,1556 g
verbr. $^1/_{10}$ Jodlösung: 25,19 ccm,

dies entspricht einem

Hydroxylamingehalt von: 26,7 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert: 26,77 % Hydroxylamin.

Zur Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure benutzten wir die Unlöslichkeit des Kaliumsalzes der Kieselfluorwasserstoffsäure in 50 prozent. Alkohol. Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß zu einer abgewogenen Menge des Salzes in konzentriert wäßriger Lösung dasselbe Volumen Alkohol gegeben wurde, wodurch keine Fällung eintrat. Aus dieser Lösung wurde durch einen Überschuß einer Lösung von reinem Chlorkalium in 50 prozent. Alkohol in der Kälte das Kaliumsilicofluorid gefällt. Der Niederschlag, welcher infolge der gleichen Lichtbrechung mit der Lösung zunächst kaum sichtbar ist, setzt sich nach etwa 3 Stunden gut ab und wurde nach dieser Zeit auf einem bei 108° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter abfiltriert, mit 50 prozent. Alkohol ausgewaschen, dann bei 108° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit Filter gewogen und als K_2SiF_6 in Rechnung gebracht.

Die Analysen ergaben:

I. Angewandte Substanz: 0,2083 g.
Gewogenes K_2SiF_6: 0,1862 g.
Dies entspricht: 58,6 % H_2SiF_6.
Die Theorie erfordert: 58,6 % H_2SiF_6.

II.	Angewandte Substanz:	0,3168 g.
	Gewogenes K_2SiF_6:	0,2828 g.
	Dies entspricht:	58,5 % H_2SiF_6.
	Die Theorie erfordert:	58,6 % H_2SiF_6.

II. Hydroxylaminhexafluotitanat, $(NH_3O)_3 . H_2TiF_6$.

Gelegentlich der Herstellung dieses Salzes machten wir die wegen der Beziehungen des Hydroxylamins zum Wasserstoffsuperoxyd[1]) bemerkenswerte Beobachtung, daß konzentrierte Lösungen von freiem Hydroxylamin mit Lösungen vierwertigen Titans dieselbe charakteristische gelbe Farbenreaktion geben wie konzentrierte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, welche Reaktion bekanntlich auf einer Oxydation des Titans zu einem höheren Titanoxyd von noch nicht genau ermittelter Zusammensetzung (vermutlich TiO_3) beruht[2]) und auch zur kolorimetrischen Bestimmung[3]) des Titans benutzt wird. Die Frage, ob hierbei das Hydroxylamin direkt oxydierend wirkt oder sich als Zwischenprodukt Wasserstoffsuperoxyd bildet, im Sinne der Gleichung:

$$H_3N: \boxed{O + OH_2} = H_3N + O:O:H_2$$

lassen wir offen.

Um Titanfluorwasserstoffsäure herzustellen, wurde reines Titandioxyd in dem der Gleichung:

$$TiO_2 + 6HF = H_2TiF_6 + 2H_2O$$

entsprechenden Verhältnis[4]) in reiner wäßriger Flußsäure aufgelöst, wobei starke Erwärmung statt hatte.

---

[1]) Siehe diese Arbeit S. 291.

[2]) Schönn, Ztschr. analyt. Chem. 9, 41 u. 330 (1870). Piccini, Ber. 15, 2221 (1882) u. 16, 1216 (1883). Weller, Ber. 15, 2799 (1882). A. Classen, Ber. 21, 370 (1888). — Neuere Literatur hierüber: Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem., 7. Aufl., III. 1, S. 43—45.

[3]) Weller, Zeitschr. analyt. Chem. 23, 410 (1884). Hillebrand, Journ. of the Americ. chem. Soc. 17, 718 (1895). Jackson, Crookes, Select. Methods, 2. Aufl. 1886. Dumington, ebenda, 3. Aufl. 1894.

[4]) Es löst sich viel mehr TiO_2 in HF auf, als diesem Verhältnis entspricht.

Zur Herstellung des Hydroxylaminsalzes wurde zu einer so bereiteten Lösung von Titanfluorwasserstoffsäure tropfenweise unter guter Kühlung und stetem Umrühren in einem Platingefäß so lange eine etwa 20 prozent. Lösung von reinem Hydroxylamin gegeben, bis die oben erwähnte Gelbfärbung eintrat; die eben eingetretene Gelbfärbung wurde durch einen Tropfen Titanfluorwasserstoffsäure wieder weggenommen. Bei diesen Operationen muß die Flüssigkeit vollkommen klar bleiben. Die Flüssigkeit wurde nun im Vakuum über Schwefelsäure freiwillig verdunstet, wobei nach einigen Tagen ein dicker Sirup hinterblieb, der leicht von selbst oder beim Berühren mit einem Glasstab zu einer dichten Kristallmasse erstarrte. Durch Wiederauflösen in Wasser und Eindunsten erhält man immer wieder Sirupe bzw. dichte Kristallmassen, so daß eine Reinigung des Salzes auf diesem Wege nicht zum Ziele führt. Es wurde deshalb die zerstoßene Kristallmasse in einem Platingefäß mit so viel Methylalkohol gekocht, bis Auflösung eintrat; aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich kleine weiße Kristalle aus, die über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert wurden.

Die Hydroxylamin-Bestimmungen wurden nach der Raschigschen Methode[1]) ausgeführt, mußten aber sofort nach der Darstellung des Salzes vorgenommen werden, da sich die Substanz beim Aufbewahren zersetzt, was auch äußerlich an dem Undurchsichtigwerden der Kristalle wahrnehmbar ist.

Die Hydroxylamintitrationen ergaben:

I.	Angewandte Substanz:	0,1225 g.
	Verbrauchtes $^1/_{20}$ Permanganat:[2])	57,7 ccm.
	Dies entspricht einem Gehalt von:	37,8 % Hydroxylamin.
	Die Theorie erfordert:	37,6 % Hydroxylamin.
II.	Angewandte Substanz:	0,0707 g.
	Verbrauchtes $^1/_{20}$ Permanganat:[2])	33,9 ccm.
	Dies entspricht einem Gehalt von:	38,4 % Hydroxylamin.
	Die Theorie erfordert:	37,6 % Hydroxylamin.

Zur Bestimmung der Titanfluorwasserstoffsäure wurde eine abgewogene Menge des Salzes durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter reiner Schwefelsäure und nachheriges Glühen in Titandioxyd übergeführt und als solches gewogen. Diese Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

---

[1]) Siehe S. 320 dieser Arbeit.

[2]) Titer der Permanganatlösung: 20,6 ccm der Lösung = 20,0 ccm $^1/_{20}$ Permanganat.

I.	Angewandte Substanz:	0,3152 g.
	Gewogenes Titandioxyd:	0,0948 g.
	Dies entspricht einem Gehalt von:	61,7 % H_2TiF_6.
	Die Theorie erfordert:	62,4 % H_2TiF_6.
II.	Angewandte Substanz:	0,3008 g.
	Gewogenes Titandioxyd:	0,0920 g.
	Dies entspricht einem Gehalt von:	62,7 % H_2TiF_6.
	Die Theorie erfordert:	62,4 % H_2TiF_6.

Die Titanbestimmungen durch einfaches Glühen der Substanz auszuführen, ist nicht angängig, weil man dabei durch Verflüchtigung von Titanfluorid, TiF_4, große Verluste zu gewärtigen hat. Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure tritt dagegen zunächst eine Zersetzung des Salzes in dem Sinne ein, daß Titansulfat, Hydroxylaminsulfat und Flußsäure entstehen, welch letztere sich sofort verflüchtigt; beim stärkeren Erwärmen entweicht dann auch das Hydroxylamin in Form seiner Zersetzungsprodukte und zuletzt spaltet sich das Titansulfat in Titandioxyd und Schwefeltrioxyd. Verluste an Titan sind hierbei nicht zu befürchten.

Heidelberg, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose;

von

Hugo Ditz.

(Mitteilung aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der deutschen Technischen Hochschule zu Brünn.)

II. Die Beziehungen des gebildeten Celluloseperoxyds zu den anderen Reaktionsprodukten und der Chemismus des Oxydationsvorgangs. — Reaktion der Oxycellulose mit Nesslerschem Reagens.

In einer im Vorjahre veröffentlichten Abhandlung[1]) habe ich über die beobachtete Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen (bei Gegenwart von Schwefelsäure) auf Cellulose berichtet und gleichzeitig durch die Untersuchung festgestellt, daß neben diesem Peroxyd auch noch andere Oxydationsprodukte auftreten, nämlich Oxycellulose, eine in kaltem Wasser unlösliche Säure (vielleicht Acidcellulose) und Kohlensäure. Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden zum größeren Teile zu gleicher Zeit oder im Anschlusse an die in der ersten Mitteilung veröffentlichten durchgeführt, und hatten in erster Linie den Zweck, den Chemismus des Oxydationsvorganges näher aufzuklären und Anhaltspunkte für die Beziehungen der Oxydationsprodukte zu einander zu gewinnen. Im Laufe der Untersuchung ergab sich auch die Notwendigkeit, einigen sich aufwerfenden, mit dem Gegenstand der Arbeit nur im indirekten Zusammenhange stehenden Fragen, wie dem Verhalten der Oxycellulose, der Hydrocellulose und Cellulose gegenüber Nesslers Reagens, dem Verhalten einer Reihe von organischen Substanzen gegenüber Ammoniumpersulfatlösung usw. näher zu treten. Die

[1]) H. Ditz, Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose. 1. Bildung und Eigenschaften eines Celluloseperoxyds. Chem. Ztg. 31, S. 833, 844, 857 (1907).

Resultate dieser Untersuchungen sind hier nur kurz angegeben und sollen bei anderer Gelegenheit, durch weitere Versuche ergänzt, ausführlicher besprochen werden.

Da nach einigen Literaturangaben[1]) bei der Zersetzung von Ammoniumpersulfatlösungen auch Wasserstoffsuperoxyd auftreten soll, hielt ich es nicht für überflüssig, vergleichsweise die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxydlösung auf Cellulose unter den bei der Oxydation mit Persulfat eingehaltenen Versuchsbedingungen zu untersuchen.

Es wurden gleichzeitig je 2 g Filtrierpapier mit 50 ccm ca. 5 prozent., wäßriger Wasserstoffsuperoxydlösung (I.), ferner mit 50 ccm 5 prozent. H_2O_2-Lösung und 2 ccm verdünnter H_2SO_4 (II.), und endlich wieder 2 g Filtrierpapier mit 50 ccm 10 prozent. Ammoniumpersulfatlösung und 1 ccm verdünnter H_2SO_4 (III.) eine Stunde hindurch auf 65°—70° erhitzt.[2]) Die Gasentwicklung während der Einwirkungszeit war bei (I.) und (II.) nur sehr gering und das Gas geruchlos, während das sich bei (III.) in großer Menge entwickelnde Gas, wie bei den früheren Versuchen (vgl. die erste Abhandlung), den charakteristischen, intensiven Geruch aufwies. Nach dem Erkalten wurde filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach einstündigem Waschen zeigte das Waschwasser neutrale Reaktion gegen Lackmuspapier, keine Färbung mit KJ-Stärkelösung auch nach längerer Zeit und keine Trübung mit $BaCl_2$-Lösung. Das Waschen wurde noch eine Stunde lang fortgesetzt und die Produkte dann untersucht.

Das Produkt (I.) gab mit KJ-Stärkelösung zunächst gar keine Färbung, und auch nach 10 Minuten trat nur eine kaum bemerkbare, gelbliche Färbung auf. Fehlingsche Lösung wurde ziemlich stark reduziert; mit n/10-KOH entstand beim Erwärmen keine, mit 10 prozent. Kalilauge eine ziemlich starke Gelbfärbung, die aber schwächer war, als die sonst bei den oxycellulosehaltigen Produkten beobachtete, schon mit n/10-

---

[1]) Vergl. die betreffenden Literaturangaben in Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorgan. Chemie. Bd. I, Abt. 1, S. 561.

[2]) Bei Versuch (II.) wurde die Säuremenge erhöht, weil die Menge des verfügbaren Superoxydsauerstoffs in der Wassersuperoxydlösung größer ist, als in der angewendeten Menge der Persulfatlösung. Die Konzentration der Schwefelsäure war, wie bei den früheren Versuchen, 1:4.

KOH eintretende, goldgelbe (oder eigelbe) Färbung. Bei Zusatz von überschüssigem KCl zu der mit Methylorange gelb gefärbten wäßrigen Suspension des Produktes trat nicht der Übergang in Roth ein, sondern es entstand nur eine schwach rötlichgelbe Färbung.

Das Produkt (II.) gab mit KJ-Stärkelösung selbst nach halbstündiger Einwirkung keine Färbung. Die Reduktion mit Fehlingscher Lösung war geringer, als bei (I.). Mit n/10-KOH trat beim Erwärmen keine Gelbfärbung, mit 10 prozent. Kalilauge beim Erwärmen eine schwachgelbe Färbung auf. Das Verhalten gegen Methylorange war das gleiche wie bei (I.).

Im Gegensatze zu (I.) und (II.) gab natürlich das Produkt (III.) mit KJ-Stärkelösung eine blauviolette Färbung, entsprechend dem Vorhandensein von gebildetem Peroxyd.

Diese Versuche ergaben demnach, daß bei der Einwirkung von 5 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung auf Cellulose (unter den bei der Oxydation mit Persulfatlösungen eingehaltenen Versuchsbedingungen) kein Peroxyd entsteht. Ich komme auf die verschiedene Wirkungsweise von Persulfat und Wasserstoffsuperoxyd später nochmals zurück. Hier sei noch bemerkt, daß die Produkte (I.) und (II.) hinsichtlich ihrer Eigenschaften sich selbstverständlich nicht direkt vergleichen lassen mit der von Bumcke und Wolffenstein[1]) hergestellten Hydralcellulose, da bei der Arbeitsweise der genannten Forscher Wasserstoffsuperoxydlösungen verschiedener Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur durch 30—90 Tage zur Einwirkung gebracht wurden. Die auf die angegebene Weise erhaltenen Produkte (I.) und (II.) enthielten keine oder nur Spuren von freier Säure und (nach der Reaktion mit Kalilauge zu schließen) relativ nur geringe Mengen von Oxycellulose.

Das ausgewaschene Produkt (III.) wurde, obwohl dies schon früher wiederholt durchgeführt worden war, wieder auf etwa vorhandene Spuren von Ammoniumpersulfat geprüft. Ich gehe auf diese, mit gleichem, negativem Ergebnis[2]), wie früher,

---

[1]) Bumcke u. Wolffenstein, Ber. 33, 2237 (1900).

[2]) Daß, entgegengesetzt den Erfahrungen bei der Reindarstellung von Oxycellulosen, nach welchen dieselben Salze energisch zurückhalten,

durchgeführten Versuche deshalb näher ein, weil dieselben zu einigen Beobachtungen führten, die für die Kenntnis der Eigenschaften der hergestellten Produkte, sowie für die noch strittige Frage des Unterschiedes zwischen Oxycellulose und Hydrocellulose von Interesse sind.

Zwecks Prüfung auf Schwefelsäure wurde ein Teil des ausgewaschenen Produktes (III.) in einem Becherglase mit Wasser längere Zeit gekocht, die Lösung filtriert und das klar aussehende Filtrat mit $BaCl_2$ in der Hitze versetzt. Es trat auch nach Verlauf einer Stunde keine Trübung ein. Nach ungefähr 2 Stunden waren in der Flüssigkeit in geringer Menge ausgeschiedene Flocken deutlich zu beobachten. Diese konnten aber nach dem Aussehen keinesfalls als $BaSO_4$ angesehen werden, sondern schienen organischer Natur zu sein. Ich vermutete in den abgeschiedenen Flocken einen in heißem Wasser löslichen Bestandteil der oxydierten Cellulose, der durch Zusatz von $BaCl_2$ aus der Lösung ausgesalzen wurde. Diese Vermutung erwies sich als richtig, denn bei Zusatz einer konzentrierten Lösung von KCl schieden sich unter sonst gleichen Verhältnissen ebenfalls die Flocken, und zwar in relativ noch größerer Menge aus. Es war also erwiesen, daß Schwefelsäure in der oxydierten Cellulose nicht vorhanden war. Die in Lösung gegangene organische Substanz konnte entweder Oxycellulose sein, oder es konnte die im oxydierten Produkt vorhandene Säure, die zwar in kaltem Wasser nachgewiesenermaßen unlöslich war, möglicherweise doch in heißem Wasser sich etwas lösen, um dann bei Zusatz eines Neutralsalzes wieder auszufallen.

Um diesbezüglich Klarheit zu erhalten, wurde die bei den früheren Versuchen erhaltene, mit Ammoniumpersulfatlösung oxydierte Baumwolle (11.) (vgl. die 1. Abhandlung) mit Wasser 10 Minuten lang gekocht, filtriert und ein Teil des Filtrats mit Methylorange versetzt. Es trat Gelbfärbung ein, die auch bei Zusatz von überschüssigem KCl unverändert blieb. Es war also keine Säure in Lösung gegangen. Das mit Wasser ausgekochte Produkt (11.) selbst gab aber mit

---

die erhaltenen Produkte relativ rasch ausgewaschen werden, liegt wohl auch an den geringen Mengen der verwendeten Cellulose.

Methylorangelösung und KCl versetzt eine intensive Rosafärbung.[1]) Es war demnach die Säure ungelöst in dem Produkt zurückgeblieben und damit auch der Nachweis erbracht, daß die in den oxydierten Produkten vorhandene Säure (Acidcellulose?) sowohl in kaltem, als auch in heißem Wasser unlöslich ist. In einem anderen Teile des Filtrats konnte wieder sowohl mit $BaCl_2$, als auch mit KCl, aber erst nach 12 Stunden, die Ausscheidung von Flocken beobachtet werden, die also sehr wahrscheinlich aus Oxycellulose bestehen dürften. Daß Oxycellulose unter Umständen in reinem, heißem Wasser kolloidal in Lösung geht[2]) und bei Gegenwart von Neutralsalzen aus der Lösung wieder ausfällt, konnte auch direkt beobachtet werden bei einer nach Nastukow[3]) durch Behandlung von Filtrierpapier mit Chlorkalklösuung, Lösung des Produktes in Kalilauge und Fällung mit Salzsäure hergestellten Oxycellulose. Diese ging beim Auswaschen mit heißem Wasser nach Entfernung des KCl zum Teil in Lösung,

---

[1]) Wurde diese rosa gefärbte Suspension zum Sieden erhitzt, so trat Gelbfärbung ein; bei rascher Abkühlung der Flüssigkeit erschien wieder die Rosafärbung. Wurde das Becherglas mit der noch heißen, gelbgefärbten Flüssigkeit in kaltes Wasser gestellt, so konnte schon nach wenigen Sekunden der Übergang vom Gelb in Rötlich beobachtet werden und nach ca. einer Minute war die Flüssigkeit schon deutlich rosa gefärbt. Diese Beobachtung konnte auch bei dem oxydierten Produkt (12.) (vgl. die 1. Abhandlung) gemacht werden. Wurde vergleichsweise in einer Eprouvette die gleiche Menge reines Wasser mit Methylorange tingiert und durch Zusatz von 1 Tropfen n/10-HCl rosa gefärbt, so wurde beim Erhitzen die Farbe der Lösung auch in Gelb umgewandelt. Beim Abkühlen der gelbgefärbten Lösung trat wieder die Rosafärbung auf. Es verhielt sich also diesbezüglich die mit KCl versetzte oxydierte Baumwolle in gleicher Weise, als wenn freie Salzsäure vorhanden wäre. — Dieses Verhalten des Methylorange in der Wärme, sowie gegenüber wasserunlöslichen Säuren bei Gegenwart von Neutralsalzen soll noch näher untersucht werden (vgl. die Fußnote 10) in der 1. Abhandlung).

[2]) Über die Löslichkeit von Oxycellulose (und Cellulose) in Wasser liegen auch einige, nicht ganz übereinstimmende Literaturangaben vor. Vgl. z. B. Bull (Journ. Chem. Soc. 71, 1090, Chem. Centralbl. 68, II, 738 [1897]); Nastukow (Ber. 34, 719 [1901]); Guignet (Compt. rend. 108, 1258 [1889]); Salkowski (Ber. 27, 3325 [1894]); Vignon (Compt. rend. 136, 969 [1904]).

[3]) Nastukow, Ber. 33, 2237 (1900).

um im Filtrate (durch das vorhandene KCl) in Flocken wieder auszufallen.

Zwecks Prüfung auf Spuren von NH_3 wurde ein Teil des oxydierten Produktes (III.) mit Kalkmilch versetzt und erhitzt. Rotes Lackmuspapier wurde durch die fortgehenden Dämpfe nicht gebläut; wurden diese in Nesslers Reagens geleitet, so trat keine Färbung auf; ebenso wurde Quecksilberoxydulnitratpapier in keiner Weise verändert. Diese Reaktionen wiesen also mit Sicherheit auf die Abwesenheit von NH_3 hin. Es wurde nun noch zu dem oxydierten Produkt (III.) direkt Nesslers Reagens zugegeben. Es trat dabei zunächst eine bräunliche Färbung auf, die schon nach wenigen Sekunden in eine graue Farbe unter Trübung der Flüssigkeit überging. Weitere Versuche ergaben, daß diese Reaktion selbstverständlich nicht auf eine in dem oxydierten Produkt vorhandene Spur von Ammoniumsalz zurückzuführen ist, sondern daß die alkalische Quecksilberoxydsalzlösung durch die in dem oxydierten Produkt (III.) enthaltene Oxycellulose schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch reduziert wird.[1])

Die Prüfung einiger der früher durch Oxydation der Cellulose mit Ammoniumpersulfatlösungen erhaltenen Produkte ergab, daß auch diese mit Nesslers Reagens bei gewöhnlicher Temperatur eine mehr oder minder rasch auftretende, hell- bis dunkelgraue Färbung ergaben. Eine nach dem Verfahren von Nastukow (a. a. O.) hergestellte, rohe Oxycellulose verhielt sich in gleicher Weise. Bei diesen Versuchen konnte beobachtet werden, daß die Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges und die Intensität der Reduktion um so größer waren, je intensiver die gelbe Färbung war, welche die oxycellulosehaltigen Produkte beim Erwärmen mit n/10-KOH gaben. So wurde z. B. mit dem Produkte (14.) (vgl. die 1. Abhandlung), das mit n/10-KOH nur eine schwach gelbe Färbung gab, auch mit Nesslers Reagens nur eine hellgraue Ausscheidung erhalten, während andere Produkte (wie z. B.

---

[1]) Wurde ein Teil des Produktes (III.) längere Zeit mit n/10-KOH auf ca. 70° erhitzt, die gelb gefärbte Flüssigkeit filtriert, so gab der Rückstand mit Nesslers Reagens nur mehr eine schwach bräunliche Färbung.

(11.) und (12.)) schon nach ganz kurzer Zeit eine intensiv dunkelgraue Fällung zeigten.

Es schien mir von Interesse, im Vergleich zu den oxycellulosehaltigen Produkten das Verhalten von Hydrocellulose gegen Nesslers Reagens zu untersuchen. Wurde das früher durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Filtrierpapier hergestellte Produkt (10.) (vgl. die erste Abhandlung) mit Nesslers Reagens versetzt, so trat nach einiger Zeit eine schwache, schmutziggelbe Färbung ein, die allmählich ganz schwach grau wurde. In gleicher Weise verhielt sich eine aus Baumwolle durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure hergestellte Hydrocellulose. Oxycellulose und Hydrocellulose zeigen demnach gegenüber Nesslers Reagens bei gewöhnlicher Temperatur ein verschiedenes Verhalten. Oxycellulose gibt schon nach wenigen Sekunden eine intensive, mehr oder minder dunkle, graue Ausscheidung, während Hydrocellulose keine oder erst nach längerer Zeit nur eine ganz schwache Graufärbung gibt. Nun zeigte aber ferner die ursprüngliche Cellulose (Filtrierpapier und Baumwolle) das gleiche Verhalten gegen Nesslers Reagens wie die Hydrocellulose. Da nun bei durchgeführter Prüfung sowohl das Filtrierpapier, als auch die Baumwolle auf Fehlingsche Lösung ebenfalls schwach reduzierend einwirkten, so könnte daraus der Schluß gezogen werden, daß sowohl in der angewendeten Cellulose, als auch in der daraus hergestellten Hydrocellulose geringe Mengen von Oxycellulose enthalten sind und daß darauf auch die ganz geringe Einwirkung auf Nesslers Reagens zurückzuführen sein dürfte.

Daß auch reine Cellulose durch den Bleichprozeß gebildete, geringe Mengen von Oxycellulose enthält, ist eine in der Literatur wiederholt angegebene Tatsache. Übereinstimmend damit fand auch Schwalbe[1]) in Verbandwatte eine „Kupferzahl“[2]) von 1,64 bis 1,8. Die aus dieser Cellulose hergestellste Hydrocellulose hatte die „Kupferzahl“ 5,2. Gegenüber Fehlingscher Lösung verhalten sich also Cellulose

[1]) C. G. Schwalbe, Ber. 40, 1351 (1907). Vgl. auch Zeitschr. angew. Chem. 20, 2166 (1907).

[2]) Die nach erfolgter Reduktion ermittelte Kupfermenge wird auf 100 g absolut trockene Cellulose umgerechnet.

und Hydrocellulose sehr verschieden, indem letztere eine ziemlich beträchtliche Reduktion hervorruft.[1]) Im Gegensatze hierzu sind sowohl Cellulose, als auch Hydrocellulose auf Nesslers Reagens bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung, und die beobachtete sehr geringe Reduktionswirkung dürfte bei beiden auf einen geringen Gehalt von Oxycellulose zurückzuführen sein.

Bei Durchsicht der Literatur über Nesslers Reagens fand ich, daß nach einer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit von Rosenthaler[2]) die Substanzen mit primär- oder sekundäralkoholischen Hydroxylgruppen beim Erhitzen mit Nesslers Reagens zum Sieden Reduktion hervorrufen. Das von mir beobachtete Verhalten von Nesslers Reagens bei gewöhnlicher Temperatur dürfte aber nicht auf die in der Oxycellulose vorhandenen alkoholischen Hydroxylgruppen zurückzuführen sein, da ja sonst auch Hydrocellulose und Cellulose das gleiche Verhalten zeigen müßten. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort eintretende Reduktion von Nesslers Reagens dürfte wohl mit weit größerer Wahrscheinlichkeit auf den Aldehydcharakter der Oxycellulose zurückzuführen sein.[3])

---

[1]) Nach einigen Literaturangaben soll Hydrocellulose im Gegensatz zu Oxycellulose nicht reduzieren. Vgl. z. B. Vignon (Compt. rend. 131, 708; Chem. Centralbl. 71, II, 1151 [1900]); Tollens, Ber. 34, 1434 [1901]). Vgl. auch Schwalbe (a. a. O.).

[2]) Rosenthaler (Arch. Pharm. 244, 373; Chem. Centralbl. 77, II, 1627 [1906]). Vgl. auch Vamvakas (Ann. chim. anal. appl. 11, 161; Chem. Centralbl. 77, II, 167 [1906]); Rosenthaler (Pharm. Centralh. 47, 581; Chem. Centralbl. 77, II, 717 [1906]); Glassmann, Ber. 39, 503 [1906]); C. Arnold (Ber. 39, 1227 [1906]).

[3]) Bezüglich der Anwesenheit von Aldehydgruppen in der Oxycellulose vgl. z. B. Tollens (Ber. 34, 1434 [1901]); Nastukoff (a. a. O.); Flint, Dissertation, Göttingen 1892, S. 52; Vignon (Bull. soc. chim. [3] 19, 793; 21, 598). — Nach den Literaturangaben läßt sich wohl nicht mit Sicherheit sagen, daß der Oxycellulose Aldehydcharakter zukommt, der Hydrocellulose nicht. Vgl. diesbezüglich z. B. die neuere Arbeit von Cross, Bevan und Briggs (Ber. 41, 3123 [1907]). Nach Schwalbe (Ztschr. angew. Chem. 20, 2166 (1907) zeigen sowohl Hydrocellulosen, als auch Oxycellulosen Reduktionsvermögen (gegenüber Fehlingscher Lösung). Auf verschiedene Weise hergestellte Hydrocellulosen zeigten eine „Kupferzahl" von 3,9 bis 8,8, eine aus Filtrierpapier mittels Chlorkalk hergestellte Oxycellulose hatte die „Kupferzahl" 7,6, eine Oxycellulose aus Baumwollsatin, mittels NaOCl aus CO_2 hergestellt, die „Kupfer-

Damit würde in Übereinstmmung stehen, daß Alkohole, wie z. B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei längerer Einwirkung nur schwach reduzierend wirken, während Aldehyde sofort eine intensive Reduktion hervorrufen. So wird Nesslers Reagens schon durch geringe Mengen Formaldehyd sofort unter Ausscheidung eines dunkelgrauen Niederschlags reduziert. Setzt man von einer äußerst verdünnten Formaldehydlösung eine geringe Menge zu Nesslers Reagens, so bemerkt man, ähnlich wie bei den oxycellulosehaltigen Produkten, zuerst den Eintritt einer bräunlichen Färbung, die aber rasch unter Auftreten der grauen Trübung verschwindet. Die Empfindlichkeit der Reduktionswirkung des Formaldehyds ist sehr groß; schon 0,00002 g Formaldehyd wirken deutlich ein, die Empfindlichkeit der Reaktion dürfte aber noch größer sein. Acetaldehyd ruft in Nesslers Reagens eine braune bis graubraune Fällung hervor; der braune Farbenton dürfte wohl auf die gleichzeitige Einwirkung der Kalilauge auf den Aldehyd zurückzuführen sein. Benzaldehyd verhält sich ähnlich wie Formaldehyd.[1])

Ob bei der Einwirkung von Oxycellulose auf Nesslers Reagens ein einfacher Reduktionsprozeß erfolgt, oder gleichzeitig ähnliche Vorgänge stattfinden, wie dies unter Umständen

---

zahl" 34,9. Sieht man von der noch unaufgeklärten, letzten Zahl ab, so würde sich hinsichtlich der Reduktionswirkung gegen Fehlingsche Lösung in der Wärme ein charakteristischer Unterschied zwischen Hydro- und Oxycellulose nicht ergeben. Die zu erzielende Unterscheidung dieser Cellulosearten wird vielleicht dadurch ergänzt werden können, daß man das Reduktionsvermögen der Cellulosen gegenüber Nesslers Reagens sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch in der Siedehitze unter Einhaltung bestimmter Verhältnisse ermittelt. Diesbezügliche Versuche möchte ich mir vorbehalten.

[1]) o-Nitrobenzaldehyd verhält sich wie Benzaldehyd. — Chloralhydrat erzeugt erst eine weiße Trübung, die nach einiger Zeit hellgrau wird. Auch Glycol reagiert nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur auf Nesslers Reagens, Ameisensäure reagiert nicht. Reiner Äthyläther reduziert auch nach einiger Zeit nicht, dagegen rasch ungereinigter (aldehydhaltiger) Äther. Ebenso reagieren verdorbene (aldehydhaltige) Fette rasch mit Nesslers Reagens bei gewöhnlicher Temperatur.

bei der Einwirkung von Aldehyden auf HgO bei Gegenwart von Alkali der Fall ist[1]), wurde noch nicht untersucht.

Wie bereits (in der ersten Abhandlung) erwähnt, bestand die dieser Untersuchung zugrunde liegende Beobachtung darin, daß beim Erhitzen einer schwefelsauren Ammoniumpersulfatlösung bei Gegenwart von Cellulose dem Geruche nach bedeutend größere Mengen von aktiviertem Sauerstoff auftreten, als beim Erhitzen der Persulfatlösung für sich mit oder ohne Schwefelsäurezusatz. Es wurden nun einige Versuche durchgeführt, um einerseits vergleichsweise den aktivierten Sauerstoff in den entwickelten Gasen nachzuweisen, andererseits um die bei der Oxydation von Cellulose fortgehenden Gase auf Kohlensäure zu prüfen, da die Möglichkeit bestand, daß die Oxydation schließlich auch bis zu diesem Endprodukte führen könnte.

Zunächst wurden einige Versuche mit 20prozentiger Ammoniumpersulfatlösung durchgeführt. Wird diese zum Sieden erhitzt, so riecht der entwickelte Sauerstoff nur sehr schwach, stärker, wenn vor dem Erhitzen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird. Wird die Persulfatlösung mit Filtrierpapier erhitzt, so ist der Geruch des Gases schwach; wird die Lösung vorher mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so hat das fortgehende Gas einen sehr intensiven, zum Husten reizenden Geruch. Die beim Erhitzen der mit Schwefelsäure und Filtrierpapier versetzten Persulfatlösung entwickelten Gase wurden in frisch filtriertes Barytwasser geleitet. Es entstand sofort eine starke Trübung und nach kurzer Zeit ein beträchtlicher Niederschlag von $BaCO_3$; bei der Oxydation entstehen also nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlensäure. Die Gase wurden ferner in eine KJ-Stärkelösung geleitet, wobei sich letztere intensiv blau färbte. Wurde vergleichsweise die angesäuerte Persulfatlösung allein erhitzt, so wurde durch den sich entwickelnden Sauerstoff in einer JK-Stärkelösung nur eine ganz schwache Violettfärbung hervorgerufen. Dies beweist, daß bei Gegenwart von Filtrierpapier relativ größere Mengen von aktiviertem Sauerstoff entwickelt werden.

---

[1]) Vgl. z. B. Leys (Journ. Pharm. Chim. [6] 22, 107; Chem. Centralbl. 76, II, 855 [1905]); Auld u. Hantzsch (Ber. 18, 2677 [1905]).

Eine 10prozent. Ammoniumpersulfatlösung für sich erhitzt, lieferte ein Gas, das auch bei längerem Einleiten in KJ-Stärkelösung keine Bläuung hervorrief. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Persulfatlösung gab bei längerem Erhitzen und Einleiten der Gase in eine KJ-Stärkelösung nur eine schwache Violettfärbung. Übereinstimmend mit den Versuchen mit 20prozent. Lösung ergab sich wieder, daß beim Erhitzen der angesäuerten, 10prozent. Persulfatlösung bei Gegenwart von Filtrierpapier die Blaufärbung der KJ-Stärkelösung schon nach kurzer Zeit eine sehr intensive war. Viel schwächer war wieder die Färbung, wenn die Persulfatlösung ohne Zusatz von Schwefelsäure erhitzt wurde.[1]) In beiden Fällen enthielten aber die fortgehenden Gase größere Mengen von Kohlensäure. Damit ist bewiesen, daß bei der Einwirkung von mit Schwefelsäure angesäuerten Persulfatlösungen auf Cellulose aktivierter Sauerstoff in größerer Menge entsteht als beim Erhitzen der Lösungen ohne Cellulose. Die Bildung des aktivierten Sauerstoffs wäre dadurch zu erklären, daß gebildetes Peroxyd bei höherer Temperatur sich unter Abgabe von aktiviertem Sauerstoff wieder zersetzt.

In gleicher Weise wie Filtrierpapier wurden auch Verbandwatte, Sulfitcellulose und Leinwand geprüft. Die bei der Oxydation dieser Produkte mit schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung freiwerdenden Gase gaben, in KJ-Stärkelösung geleitet, in allen Fällen eine intensive Blaufärbung. Dabei zeigte sich, daß bei Baumwolle und Sulfitcellulose die auftretende Blaufärbung geringer war, als bei Leinwand und Filtrierpapier, was vielleicht auf die verschiedene physikalische Beschaffenheit der Produkte zurückzuführen sein dürfte. Auch die Kohlensäureentwicklung war speziell bei Sulfitcellulose relativ geringer.

Ähnlich wie bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfatlösungen verhielt sich Cellulose gegenüber Kaliumpersulfatlösung. Die beobachteten Färbungen in KJ-Stärkelösung bei Filtrierpapier und Leinwand sind etwas schwächer, als bei

[1]) Dies steht damit in Übereinstimmung, daß bei Abwesenheit von Schwefelsäure die Peroxydbildung nur sehr gering ist (Versuch 4 der 1. Abhandlung).

der Oxydation mit Ammoniumpersulfatlösungen, was in gewisser Übereinstimmung steht mit der Tatsache, daß bei der Oxydation mit Kaliumpersulfatlösung nur äußerst wenig Peroxyd entsteht (vgl. Versuch (10) der 1. Abhandlung).

Die Aktivierung des Sauerstoffs durch die Einwirkung einer (hier) reduzierend wirkenden Substanz, wie es die Cellulose ist, ist durch die beobachtete Bildung eines Peroxyds genügend erklärt. Daß übrigens bei der Einwirkung von Persulfatlösung auch auf eine anorganische, reduzierend wirkende Substanz eine Aktivierung des Sauerstoffs stattfinden kann, konnte bei Versuchen mit metallischem Zink beobachtet werden. Wurde metallisches Zink (chemisch rein, in Stangen) mit einer 10prozent. Ammoniumpersulfatlösung erhitzt, so trat nur eine relativ geringe Gasentwicklung ein; bei gleichzeitigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde die Gasentwicklung lebhafter. Das sich entwickelnde Gas rief anfangs, in eine KJ-Stärkelösung geleitet, keine Blaufärbung hervor, hatte auch nur einen schwachen Geruch. Nach einiger Zeit nahm das Gas einen ganz ähnlichen Geruch an, wie jenes, das beim Erhitzen mit Cellulose entwickelt wird, und rief jetzt auch eine ziemlich starke Blaufärbung in der KJ-Stärkelösung hervor. Also auch bei der Einwirkung von metallischem Zink wird der bei der Zersetzung des Ammoniumpersulfats freiwerdende Sauerstoff deutlich aktiviert. Dies dürfte vielleicht damit zusammenhängen, daß das Zink ein unter den gegebenen Versuchsbedingungen wenig beständiges Peroxyd bildet, durch dessen Zersetzung aktivierter Sauerstoff auftritt. Beim Erhitzen einer mit H_2SO_4 angesäuerten Kaliumpersulfatlösung mit metallischem Zink ist die durch die entwickelten Gase erzeugte Färbung in KJ-Stärkelösung auch bei längerer Einwirkung nur relativ gering.[1]) Das Verhalten des Zinks veranlaßte mich, auch einige andere Metalle in gleicher Weise zu prüfen. Chemisch reines Zinn (in Stangenform oder als Pulver) mit Ammoniumpersulfatlösung und verdünnter H_2SO_4 erhitzt, ergab einen sehr intensiven Geruch nach aktiviertem Sauerstoff, der anscheinend intensiver war,

[1]) Über Zinkperoxyd siehe de Forcrand (Compt. rend. 134, 601; Chem. Centralbl. 73, 1, 849 [1902]; von Foregger u. Philipp (Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 298; Chem. Centralbl. 77, I, 1599 [1906]).

als beim Zink. Es trat dabei rasch eine weiße Trübung in der Flüssigkeit auf und nach und nach ging das Zinn zum größten Teile in eine in der Flüssigkeit unlösliche, weißgefärbte Substanz (wahrscheinlich SnO_2) über. Außerdem konnte man anfangs einen schwarzen Beschlag (wahrscheinlich von SnO) beobachten. — Antimon (in Stangen oder Pulver) gab beim Erhitzen mit Ammoniumpersulfatlösung und verdünnter H_2SO_4 ebenfalls einen ziemlich intensiven, aber doch schwächeren Geruch nach aktiviertem Sauerstoff, als das Zinn. Das Metall wurde aber anscheinend nur unwesentlich angegriffen. — Kupfer (granuliert und gepulvert) ging beim Erhitzen mit einer Lösung von Ammoniumpersulfat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure langsam und unvollständig in Lösung, ohne daß dabei die Entwicklung von aktiviertem Sauerstoff oder von SO_2 zu bemerken war. Das Verhalten der Metalle gegenüber schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung ist demnach ein sehr verschiedenes und soll speziell auch mit Rücksicht auf eine mögliche analytische Anwendung desselben (vielleicht auch als Ätzmittel in der Metallographie) noch näher untersucht werden.[1])

Der erbrachte qualitative Nachweis, daß die Gegenwart von Cellulose eine Aktivierung des beim Erhitzen mit schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung freiwerdenden Sauerstoffs bewirkt, veranlaßte mich, die beobachteten Unterschiede in dem Verhalten der Persulfatlösung beim Erhitzen für sich, bei Gegenwart von Schwefelsäure und bei Gegenwart von Schwefelsäure und Cellulose auch in quantitativer Hinsicht festzustellen.

[1]) Wie aus dem weiteren Inhalt der Abhandlung hervorgeht, führte der Umstand, daß bei der Oxydation der Cellulose mittels Ammoniumpersulfat gebildetes Peroxyd neben einem gleichzeitig gebildeten Aldehyd entsteht, zu der Schlußfolgerung, daß das beobachtete Peroxyd vielleicht ein Aldehydperoxyd ist. Das der Cellulose nun ähnliche Verhalten gewisser Metalle (wie Zn und wahrscheinlich Sn) könnte auf eine gewisse Analogie zwischen solchen Metallen bzw. ihren Hydraten und den Aldehyden hindeuten. Vgl. diesbezüglich auch Hantzsch (Ztschr. f. anorg. Chem. 30, 323 [1902]). Naturgemäß sind auch hinsichtlich solcher theoretischer Folgerungen weitere Untersuchungen erforderlich. — Über die Einwirkung von Persulfatlösung auf Metalle s. auch die vor kurzem erschienene Arbeit von M. G. Levi, Migliorini u. Ercolini (Gaz. chim. ital. 38, I, 583; C.-B. 79, II, 482 [1908]). S. ferner R. Namias (L'Orosi 23, 218; C.-B. 71, II, 806 [1900]).

4 g Filtrierpapier wurden mit 100 ccm 10 prozentiger Ammoniumpersulfatlösung und 5 ccm verdünnter H_2SO_4 (1:4) in einem Zersetzungskolben, wie er zur Schwefelbestimmung im Eisen nach Schulte[1]) verwendet wird, erhitzt, und die sich entwickelnden Gase (ohne Verwendung des Zwischengefäßes) in die (von Schulte vorgeschlagene) Vorlage geleitet, welche mit einer mit etwas Stärkelösung versetzten, ca. 10 prozent. KJ-Lösung (4 g KJ, 36 ccm Wasser, 5 ccm Stärkelösung) beschickt war. Das Gaszuleitungsrohr der Vorlage war durch ein Knierohr (Glas an Glas) mit dem Ableitungsrohr des Zersetzungskolbens verbunden. 8 Minuten nach Beginn des Erhitzens wurde die Flüssigkeit in der Vorlage violett gefärbt. Die Färbung nahm nun fortwährend an Intensität zu. Nach weiteren 7 Minuten war die Flüssigkeit ganz dunkel gefärbt und die Erhitzung wurde eingestellt. Das ausgeschiedene J wurde durch 0,3 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ abtitriert.[2])

Unter ganz genau gleichen Umständen wurde nun ein Versuch ohne Filtrierpapier, also nur mit 100 ccm Ammoniumpersulfatlösung und 5 ccm H_2SO_4 (1:4) durchgeführt. Es trat erst nach 11 Minuten eine schwache Färbung der KJ-Stärkelösung ein, die auch bei weiterem Erhitzen nicht wesentlich intensiver wurde. Der Versuch wurde nach im Ganzen 25 Minuten andauerndem Erhitzen unterbrochen. Die vom ausgeschiedenen J vorhandene Färbung wurde schon durch einen Tropfen der n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung zum Verschwinden gebracht, entsprechend ca. 0,05 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$. Es wurde also (trotzdem bei dem letzten Versuche bedeutend länger erhitzt wurde) unter sonst gleichen Umständen nur ein Sechstel der Jodmenge durch die entwickelten Gase abgeschieden, als nach dem vorhergehenden Versuche bei Gegenwart von Filtrierpapier.

Ein weiterer Versuch wurde, wieder unter genau gleichen Bedingungen, nur mit 100 ccm 10 prozent. Ammoniumpersulfat

[1]) Schulte, Stahl und Eisen 26, 988 (1906).

[2]) Die Menge des ausgeschiedenen Jods aus der KJ-Lösung bildet vielleicht bei dieser Arbeitsweise kein absolutes Maß für den aktivierten Sauerstoff. Hier handelt es sich nur um die Erzielung vergleichbarer Werte. Vgl. auch Garzarolli-Thurnlack (Wien. Akad. Ber. 110, II, 6, 787; Jahresber. für 1901, S. 237). Hier handelt es sich aber nur um die Erzielung vergleichbarer Werte.

(also ohne Zusatz von H_2SO_4 und ohne Gegenwart von Filtrierpapier) durchgeführt. Wie beim letzten Versuche betrug die Erhitzungsdauer 25 Minuten. Nach dieser Zeit war die JK-Stärkelösung vollständig farblos, es war demnach keine Spur Jod zur Ausscheidung gelangt, also keine nachweisbare Menge aktivierten Sauerstoffs abgegeben worden.[1]) Der schon früher qualitativ festgestellte Unterschied in dem Verhalten der Persulfatlösung beim Erhitzen für sich, bei Zusatz von H_2SO_4 allein und bei gleichzeitiger Gegenwart von Filtrierpapier wird also durch diese 3 Versuche auch in quantitativer Hinsicht bestätigt.

Ich habe ferner auch einen Versuch mit 4 g reiner Leinwand durchgeführt, wieder unter genau gleichen Umständen, also unter Anwendung von 100 ccm 10prozent. Ammoniumpersulfatlösung und 5 ccm H_2SO_4 (1:4). Nach 11 Minuten dauerndem Erhitzen begann sich die Flüssigkeit in der Vorlage zu färben; die Intensität der Färbung nahm rasch zu, so daß die Flüssigkeit bald undurchsichtig wurde. Der Versuch wurde nach im ganzen 25 Minuten unterbrochen. Das ausgeschiedene J wurde mit 1,1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ abtitriert; die Jodausscheidung war also in diesem Falle mehr als 20 mal so stark, als beim Erhitzen der schwefelsauren Persulfatlösung ohne Cellulose. Bei Gegenwart von Leinwand ist also die Jodausscheidung auch wesentlich größer, als bei der von Filtrierpapier. Auch dies stimmt mit den früher angegebenen qualitativen Versuchen, sowie auch mit den Beobachtungen bezüglich der Peroxydbildung bei der Oxydation von Leinwand (vgl. die erste Abhandlung) überein.

Schließlich sei auch noch ein mit metallischem Zink in gleicher Weise durchgeführter Versuch erwähnt, bei welchem 100 ccm 10prozent. Ammoniumpersulfatlösung, 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:4) und 4 g chemisch reines, granuliertes Zink erhitzt wurden. Die Gasentwicklung bei ge-

[1]) Ganz abgesehen davon, daß die Versuchsbedingungen, also auch die Art des Erhitzens, bei allen Versuchen die gleichen waren und scharf von einander abweichende Resultate bezüglich der Jodabscheidung sich ergaben, sei noch bemerkt, daß auch bei heftiger Gasentwicklung ein Überspritzen oder Mitreißen der Flüssigkeit ausgeschlossen war, da der Zersetzungskolben einen Drei-Kugel-Aufsatz hatte.

wöhnlicher Temperatur war nur gering, wurde aber beim Erhitzen sehr intensiv. Nach 8 Minuten trat die Färbung in der KJ-Stärkelösung auf, wurde bald intensiver, so daß nach 15 Minuten die Flüssigkeit in der Vorlage schon undurchsichtig war. Der Versuch wurde nach 25 Minuten unterbrochen und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ zum Verschwinden gebracht. Es ist also bei Gegenwart von Zink mehr Jod zur Ausscheidung gelangt[1]), als beim Erhitzen der mit H_2SO_4 angesäuerten Persulfatlösung allein.

Zwecks Vergleichs zu der Einwirkung des Ammoniumpersulfats gegenüber Cellulose wurden auch einige qualitative Versuche mit ca. 5 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung durchgeführt. Filtrierpapier mit derselben unter gleichzeitigem Zusatze von etwas verdünnter H_2SO_4 erhitzt, gab ein nur sehr schwach riechendes Gas, welches, in JK-Stärkelösung geleitet, auch nach längerer Zeit keine Blaufärbung hervorrief, ebenso auch aus Barytwasser kein $BaCO_3$ zur Ausscheidung brachte. Wasserstoffsuperoxydlösung ist also gegenüber Cellulose ein weit schwächeres Oxydationsmittel als Ammoniumpersulfat (vergl. auch die Versuche (I.) und (II.)), was auch mit dem geringeren Oxydationsvermögen des Wasserstoffsuperoxyds (im Vergleiche zum Ammoniumpersulfat) gegenüber verschiedenen Metallsalzlösungen in Übereinstimmung steht.[2])

Da schon Wasserstoffsuperoxyd unter sonst gleichen Verhältnissen in weit geringerem Maße oxydierend wirkt als Persulfat, so war es wohl als selbstverständlich anzusehen,

---

[1]) Auch dies würde mit der früher qualitativ konstatierten Aktivierung des Sauerstoffs durch die Gegenwart des Zinks übereinstimmen, wenn auch wegen Anwendung der durch den Verbrauch des Zinks bedingten, größeren Menge (20 ccm) an verdünnter H_2SO_4 ein Vergleich mit dem früheren Versuche (mit nur 5 ccm H_2SO_4) keine ganz sichere Schlußfolgerung gestattet.

[2]) So werden bekanntlich Mangansalze unter bestimmten Verhältnissen unter Abscheidung des Dioxyds durch Persulfat zersetzt, während Wasserstoffsuperoxyd ein sauerstoffärmeres Oxyd liefert. — Ein bemerkenswerter Unterschied in der Einwirkung von H_2O_2 und Persulfat auf Cellulose ergab sich auch nach auf Veranlassung von E. v. Meyer durchgeführten Versuchen von Th. Körner (Zur Frage der Bildung von Alkohol aus cellulosehaltigen Stoffen, Dissertation, Dresden 1907) über die Wirkung von Oxydationsmitteln bei der Holzverzuckerung.

daß mit gewöhnlichem Sauerstoff keine Peroxydbildung eintreten würde. Dies wurde auch durch zwei in dieser Richtung durchgeführte Versuche bestätigt, indem je 2 g Filtrierpapier einmal mit 50 ccm Wasser, das zweite Mal mit 50 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt wurden und bei 65°—70° eine Stunde lang reiner Sauerstoff in die Suspension eingeleitet wurde. Beide Proben gaben nach dieser Behandlung weder eine Färbung in KJ-Stärkelösung, noch eine Färbung beim Kochen mit n/10-KOH, enthielten also weder Peroxyd, noch durch n/10-KOH nachweisbare Mengen von Oxycellulose.

Einigermaßen auffallend war, daß bei der Oxydation mit einem so energisch wirkenden Oxydationsmittel, wie es das Ammoniumpersulfat in diesem Falle ist, welches die Oxydation teilweise bis zur Kohlensäurebildung fortführt, als relativ beständiges Zwischenprodukt der Oxydation Oxycellulose, also eine Substanz von Aldehydcharakter resultierte. Denn die Aldehyde, die primären Oxydationsprodukte der Alkohole, sind ja meist stark reduzierend wirkende Substanzen, die bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln leicht weiter oxydiert werden.

Nun ist es bekannt[1]), daß Alkohol mit Persulfaten in Aldehyd übergeht. Ähnlich wie Äthylalkohol verhält sich auch Methylalkohol. Erhitzt man Methylalkohol (auch in großer Verdünnung mit Wasser) mit Ammoniumpersulfatlösung und etwas verdünnter Schwefelsäure, so tritt schon nach ganz kurzem Kochen der charakteristische Geruch von Formaldehyd auf. Diese Überführung von Methylalkohol in Formaldehyd scheint ein bei Einhaltung bestimmter Verhältnisse ziemlich glatt vor sich gehender Vorgang zu sein.[2]) In ähnlicher Weise dürften auch andere ein- und mehrwertige Alkohole bei der Einwirkung von Persulfatlösungen unter bestimmten Bedingungen in Aldehyde über-

[1]) Vgl. Gmelin-Friedheim, Handbuch der anorgan. Chemie I, 1, S. 561, 564.

[2]) Dieser dürfte sich vielleicht verwenden lassen, um Methylalkohol neben Äthylalkohol qualitativ nachzuweisen. Es soll auch versucht werden, auf diesem Wege Methylalkohol neben Aceton nachzuweisen. Auch werde ich den Vorgang der Oxydation des Methylalkohols durch Persulfate quantitativ untersuchen. Selbst bei vollständiger Überführung

geführt werden können, und so erfolgt auch die Oxydation der Cellulose zu Oxycellulose.

Das gleichzeitige Auftreten eines aldehydartigen Oxydationsproduktes und eines Peroxyds, wie dies bei der Oxydation der Cellulose mit Ammoniumpersulfatlösung beobachtet wurde, ist eine Erscheinung, die besonders bei spontanen Oxydationen wiederholt festgestellt worden ist. So ist es schon lange bekannt, daß der Äthyläther bei längerem Aufbewahren, namentlich in unvollständig gefüllten und oft geöffneten Flaschen, Veränderungen erleidet, welche in der Bildung gewisser Verbindungen bestehen, unter welchen Äthylperoxyd und Aldehyd zu beobachten sind.[1])

Wie ich ferner an einem längere Zeit aufbewahrtem, ursprünglich chemisch reinem Aceton nachgewiesen hatte[2]), dürften nicht nur beim Äthyläther, sondern auch beim Aceton Autoxydationsvorgänge stattfinden, bei welchen neben Aldehyd peroxydartige Verbindungen entstehen. Es konnte nämlich in einem Aceton, welches vollständig farblos war, neben saurer Reaktion gegen Lackmuspapier eine Jodausscheidung mit Jodkaliumlösung beobachtet, sowie auch die Gegenwart von Aldehyd nachgewiesen werden. In der letzterwähnten Arbeit habe ich auch einige Beobachtungen angegeben, nach welchen auch bei dem Ranziditätsprozesse der Fette ähnliche Autoxydationsvorgänge eine gewisse Rolle spielen könnten. Ich konnte nämlich beobachten, daß eine Anzahl ranziger Fetten, die mit Resorcin oder Phloroglucin unter verschiedenen Verhältnissen mehr oder minder intensiv die Reaktion auf

---

des Methylalkohols in Formaldehyd dürfte sich aber die Reaktion schwer lich zur technischen Darstellung des Formaldehyds eignen, da auch bei Regenerierung des Persulfats die Arbeitsweise infolge des relativ hohen Preises des Oxydationsmittels (nach den heutigen Preisverhältnissen) zu teuer sein dürfte. Es wäre aber nicht ausgeschlossen, daß die Persulfate, deren Verwendung heute noch eine ziemlich beschränkte ist, bei der Darstellung gewisser Aldehyde statt anderer Oxydationsmittel mit Vorteil angewendet werden könnten. Darüber können aber erst eingehende Versuche Aufschluß geben.

[1]) Vgl. diesbezüglich auch H. Ditz (Chem. Ztg. 25, 111 [1901]; Ber. 38, 1409 [1905]).

[2]) H. Ditz: Über die oxydierende Wirkung des unreinen (superoxydhaltigen) Äthers und den Einfluß derselben bei der Durchführung der Kreisschen Reaktion. (Chem. Ztg. 29, 705 [1905]).

Aldehyde zeigten, gleichzeitig auch intensive Violett- oder Blaufärbungen gaben, wenn sie im geschmolzenen Zustande mit wäßriger Jodkalium-Stärkelösung geschüttelt wurden. Dieses Verhalten zeigten ein Palmöl[1]), ein Palmkernöl, ein Schweinefett und ein Knochenfett. Eine solche Beobachtung wurde vor kurzem auch von H. S. Walker[1]) gemacht, nach welcher ebenfalls bei einem ranzigen Kokosnußöl konstatiert wurde, daß dasselbe aus Jodkalium Jod frei machte.

Ich habe ferner vor einiger Zeit auf die Möglichkeit hingewiesen[2]), daß bei der Einwirkung von Formaldehyd bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure auf Naphtalin und andere Kohlenwasserstoffe möglicherweise ein als Zwischenprodukt auftretendes Peroxyd gleichzeitig eine Oxydation herbeiführen könnte. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch angeführt, daß eine oxydierende Wirkung bei Gegenwart von Aldehyden, wie z. B. von Benzaldehyd schon beobachtet wurde. So beschrieb M. Betti[3]) eine spontane Oxydation einer Lösung von Methylphenylpyrazolon in ammoniakalischem Alkohol nach Zusatz von einigen Tropfen Benzaldehyd bei mehrstündigem Stehen in unvollständig geschlossener Flasche, wobei die Lösung sich zunächst orangerot, dann violett und schließlich purpurn färbte. Die Wirkung des Benzaldehyds ist in der Bildung von H_2O_2 oder von einem anderen Peroxyd zu suchen.[4])

---

[1]) H. S. Walker (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 844 [1907]). — Nach einer Beobachtung von A. Jorrisen nehmen feuchte Fette, durch Berührung mit Luft Wasserstoffsuperoxydreaktion an. Es sei hier bemerkt, daß schon Schönbein im Palmöl Peroxydreaktion konstatiert hat. Vgl. auch Engler u. Weissberg: Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation, Braunschweig 1904, S. 187.

[2]) H. Ditz: Über einige Reaktionen des Formaldehyds bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. I. (Chem. Ztg. 31, 445, 486 [1907]). Vgl. auch Orloff (Chem. Ztg. 30, 434 [1906]) über die Sauerstoffaufnahme der „Formolite".

[3]) M. Betti (Gaz. chim. ital. 36, II, 427 [1906]; Chem. Centralblatt 77, II, 1617 [1906]).

[4]) Hinsichtlich der spezifischen Wirkung der Aldehyde bei Autoxydationsvorgängen sei bezüglich anderer Beobachtungen und des Chemismus der Vorgänge auf das schon erwähnte, ausgezeichnete Werk von Engler u. Weissberg, S. 87 ff. verwiesen. Vgl. auch Bach (Chem.-Ztg. 21, 398, 436 [1897]).

In dem vorliegenden Falle der Oxydation von Cellulose mit schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung bildet sich ein Peroxyd neben einem aldehydartigen Produkt (Oxycellulose). Die sich aufwerfende Frage, ob die Peroxydbildung an die gleichzeitige oder vorausgegangene Bildung von Oxycellulose geknüpft ist, möchte ich nicht ohne weiteres bejahen. Es ist aber feststehend, daß in allen von mir bisher hergestellten, peroxydhaltigen Produkten größere oder geringere Mengen von Oxycellulose vorhanden waren. Zumindest für nicht ausgeschlossen erscheint es mir, daß auch in dem von Cross und Bevan[1]) untersuchten peroxydhaltigen Produkt gleichzeitig auch geringe Mengen Oxycellulose enthalten waren, da ja diese in gebleichter Cellulose in der Regel vorhanden sind.[2])

Es soll aber damit der weiteren Untersuchung von Cross und Bevan über die von ihnen zuerst festgestellte Tatsache, daß Zellstoff bei normaler industrieller Behandlung unter gewissen Umständen Sauerstoff in Form eines Peroxyds aufzunehmen vermag, nicht vorgegriffen werden, aus welchem Grunde ich auch von Versuchen in dieser Richtung abgesehen habe.[3])

Die Versuchsergebnisse über die Oxydation der Cellulose mit Ammoniumpersulfatlösung führen wohl jedenfalls auch zu der Frage, ob das gebildete Peroxyd durch Anlagerung von Sauerstoff an das Cellulosemolekül direkt entsteht, oder ob erst die primär gebildete Oxycellulose durch Aufnahme von Sauerstoff ein Peroxyd bildet. Für die letztere Annahme würde der Umstand sprechen, daß die Existenz einer Anzahl von Aldehydperoxyden festgestellt ist. So haben Legler und Baeyer und Villiger[4])

[1]) Cross u. Bevan (Ztschr. angew. Chem. 20, 570 [1907]).

[2]) Vgl. z. B. Cross u. Bevan: La Cellulose, Paris 1900, S. 359; Schwalbe (a. a. O.); de Micheli (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 437; Chem. Centralbl. 75, I, 126 [1904]).

[3]) Es wäre nicht ausgeschlossen, daß die Bildung und Zersetzung des Peroxyds vielleicht auch bei der Rasenbleiche eine gewisse Rolle spielen könnte. — Vgl. übrigens auch die nachträgliche Bemerkung von Cross, Bevan u. Briggs (J. Soc. Chem. Ind. 27, 260; C.-B. 79, II, 640 [1908]) über eine mögliche Ursache der Bildung des von ihnen seinerzeit beobachteten Celluloseperoxyds.

[4]) Legler (Ber. 14, 602 [1881]; 18, 3343 [1885]; Ann. Chem. 217, 383 [1883]); Baeyer u. Villiger (Ber. 33, 2479 [1900]). S. auch Nef (Ann. Chem. 298, 292 [1898]).

die Existenz eines Superoxyds des Formaldehyds erwiesen, die beiden letzteren Forscher auch das Superoxyd des Benzaldehyds dargestellt. Es kann aber auf Grund dieser Tatsachen nicht ohne weiteres der Schluß gezogen werden, daß auch in dem vorliegenden Falle ein Aldehydperoxyd entsteht, da ja auch ein Peroxyd eines Alkohols bekannt ist. Es ist dies das von Baeyer und Villiger[1]) dargestellte Diäthylperoxyd, $C_2H_5.O.O.C_2H_5$. Eine Beantwortung dieser Frage wird wohl erst nach Durchführung entsprechender, weiterer Versuche möglich sein. Diese müßten sich auch darauf erstrecken, im Vergleich zur Cellulose den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf verschiedene Oxycellulosen zu untersuchen.[2])

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß J. L. Heinke[3]) in seiner Mitteilung über die in der Praxis beim Bleichen von Leinengarn wiederholt gemachte Beobachtung der Bildung von peroxydierter Leinencellulose bemerkt, daß beim Erhitzen mit verdünnter Alkalilösung (wie Soda, Natronlauge oder Schwefelnatrium) das peroxydierte Leinengarn und die Flüssigkeit gelb gefärbt werden. Er führt diese Färbung auf Ketonverbindungen, die entweder durch Einwirkung des Alkalis gebildet oder aber schon in der peroxydierten Faser vorhanden waren, zurück. Die Gelbfärbung mit verdünnten Alkalilaugen könnte wohl auch auf einen geringen Gehalt an Oxycellulosen hinweisen, was mit der früher geäußerten Vermutung, daß auch bei der von Cross und Bevan beobachteten Bildung des Peroxyds diese an die gleichzeitige Gegenwart von Oxy-

[1]) Baeyer u. Villiger (Ber. 33, 3387 [1901]).

[2]) Von Interesse für die Entscheidung dieser Frage dürfte auch das Studium der Einwirkung von Ozon auf Cellulose und Oxycellulosen sein, und die Feststellung, ob unter gewissen Umständen Bildung von Ozoniden stattfindet. Solche Versuche sollen ferner auch mit Lignocellulosen, Torf, Braunkohle, Steinkohle durchgeführt werden mit Rücksicht auf die Resultate, welche bei der Einwirkung von Persulfatlösungen auf diese Produkte erhalten wurden und über welche in kurzer Zeit berichtet werden wird. — Während der Drucklegung der Arbeit erschien eine Abhandlung von E. Erdmann und H. Stoltzenberg (Braunkohle 7, 69; C.-B. 79, II, 457 [1908]), in welcher Versuche über die Einwirkung von Ozon auf Braunkohle (und Cellulose) angegeben werden.

[3]) J. L. Heinke, Chem. Ztg. 31, 974 (1907).

cellulose geknüpft sein dürfte, in Übereinstimmung stehen würde. Hinsichtlich der vor kurzem von Grandmougin[1]) gelegentlich einiger Mitteilungen über Cellulose gemachten Bemerkung, daß das Celluloseperoxyd wahrscheinlich als Absorptionserscheinung aufzufassen sei, möchte ich darauf hinweisen, daß ich schon in meiner ersten Abhandlung auf diese Möglichkeit Rücksicht genommen hatte. Sowohl die dort, als auch die in der vorliegenden Arbeit angeführten diesbezüglichen Versuche sprechen nicht für die Annahme einer Absorptionserscheinung; doch soll gelegentlich einer folgenden Arbeit diese Frage noch näher diskutiert werden.

Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. J. Stritar und R. Fanto: „Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System";

von

R. Kremann.

Die Herren Stritar und Fanto haben es für nötig befunden, in Form einer Abhandlung: „Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System" in dieser Zeitschrift[2]) eine Kritik zu üben über meine, in den Monatsheften für Chemie veröffentlichten Untersuchungen über katalytische Esterumsetzung.[3])

Trotz des von den Herren Stritar und Fanto angeschlagenen Tones will ich mich bemühen, rein sachlich auf die von diesen Autoren hervorgehobenen Punkte einzugehen.

Die Herren Stritar und Fanto beanstanden die Stelle meiner Abhandlung:[4])

„Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung kann eine Entscheidung überhaupt nicht getroffen werden, da die Abspaltung der Acetylgruppen katalytisch mit unmeßbarer

---

[1]) Grandmougin, Chem. Ztg. 32, 242 (1908).

[2]) Dies. Journ. [2] 78, 35 (1908).

[3]) Monatsh. f. Chem. 29, 23 (1908). [4]) Daselbst 27, 795 (1905).

Geschwindigkeit erfolgt, so daß hier eine Untersuchung über stufenweise oder nicht stufenweise Abspaltung aussichtslos und schließlich auch belanglos ist."

Bei solchen Konzentrationen des Alkalis, die etwa 3% des zur vollständigen Verseifung nötigen Alkalis entsprechen, und bei welchen der Vorgang der katalytischen Esterumsetzung meßbar wird, tritt diese Reaktion in den Vordergrund, das Alkali wirkt lediglich katalytisch, Verseifung tritt praktisch nicht ein, absoluten Alkohol als Lösungsmittel vorausgesetzt. Verwenden wir jedoch, wie oben, wenn wir von Verseifung eines Esters sprechen, der Fall ist, die zur vollständigen Verseifung nötige Menge Alkali, dann verläuft eben die Esterumsetzung mit unmeßbarer Geschwindigkeit, die der Größenordnung nach etwa der Geschwindigkeit des Neutralisationsvorganges gleichkommt.

Wir können also in diesem letzteren Falle nicht den Vorgang der katalytischen Esterumsetzung messen, sondern ausschließlich den Verseifungsvorgang des Esters, und zwar des einfacher zusammengesetzten durch die katalytische Esterumsetzung gebildeten, nicht des ursprünglich vorhandenen Esters, bezw. Fettes.

Es dürfte also der von mir für die damals gewählten Versuchsbedingungen ausgesprochene Satz seine Richtigkeit behalten.

Die Ursache, weshalb hier die Herren Stritar und Fanto Grund zu einer weiteren Polemik fanden, liegt eben darin, daß die genannten Autoren die Undeutlichkeit ihrer Ausführungen in ihrer dritten Abhandlung, die mich zu einigen lediglich richtigstellenden Bemerkungen veranlaßten, nicht gelten lassen wollen. —

Ferner machen mir die Herren Stritar und Fanto zum Vorwurf, ich hätte, als ich die Geschwindigkeit der Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin bei 25° studierte, wohl darauf hingewiesen, daß der Einfluß der Verseifung von Äthylacetat, als der langsamer verlaufenden Verseifung, zu vernachlässigen sei, die rascher verlaufende Verseifung des Triacetins jedoch nicht berücksichtigt.

Nachdem ich nun erkläre, daß ich die Möglichkeit der Glyceridverseifung ohne vorherige Umwandlung in einfacheren

Ester durchaus nicht für ausgeschlossen halte, meinen die Herren Stritar und Fanto, ich hätte an die Verseifung von Triacetin ganz einfach nicht gedacht.

Die Sache liegt aber ganz einfach folgendermaßen.

Die Verseifung von Äthylacetat erfolgt in absolut alkoholischer Lösung — auf solche bezogen sich meine Darlegungen — etwa 1000 mal langsamer, als in Wasser.

In wäßriger Lösung erfolgt die Verseifung von Triacetin etwa dreimal rascher, als die von Äthylacetat. Nehmen wir also das gleiche Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten für alkoholische Lösung an. Dann verläuft die Verseifung von Triacetin immer noch ca. 333 mal langsamer, als die von Äthylacetat in wäßriger Lösung.

Wir können also ebenso, wie wir die Verseifung von Äthylacetat in alkoholischer Lösung vernachlässigen, die zwar dreimal rascher als diese verlaufende Verseifung von Triacetin vernachlässigen, im Verhältnis zur erwähnten Herabminderung der Verseifung in absolut alkoholischer Lösung gegenüber der in wäßriger Lösung.

Ich halte auch in diesem Punkte den Angriff der Herren Stritar und Fanto für nicht gerechtfertigt.

Was nun den letzten Punkt der Ausführungen der Herren Stritar und Fanto anlangt, so gebe ich gerne zu, daß sie hier sachlich mit ihren Ausführungen im Recht sind. Es ist gewiß richtig, daß steigender Wassergehalt nicht nur die Verseifungsgeschwindigkeit aller vorhandenen Ester erhöht, sondern andererseits die Geschwindigkeit des Vorganges der Esterumsetzung herabmindern dürfte.

Ich möchte aber bemerken, daß es mir bei meinen seinerzeit mitgeteilten Versuchen in erster Linie darauf ankam, zu zeigen, daß man bei den Versuchen, welche die katalytische Esterumsetzung messend zu verfolgen gestatteten — das war bei 25° —, bei Verwendung von absolutem Alkohol den Verseifungsvorgang außer acht lassen darf, und zwar sowohl den von Äthylacetat, als auch den des Triacetins. Versuch 5 der Tabelle 3 meiner letzten Abhandlung[1]) zeigt dies ganz deutlich.

Die übrigen, mit steigendem Wassergehalt angestellten

[1]) Monatsh. f. Chem. 29, 23 (1908).

Versuche zeigen, was eigentlich selbstverständlich war, daß bei wasserhaltigem Alkohol die für absoluten Alkohol getroffene Voraussetzung nicht zutrifft. Daß neben steigender Verseifungsgeschwindigkeit durch Wasserzusatz auch die Geschwindigkeit der katalytischen Esterumsetzung herabgemindert wird, soll, wie erwähnt, nicht bestritten werden.

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß es wohl etwas gesucht erscheint, wenn die Herren Stritar und Fanto beanstanden, ich hätte einmal das Äthylat, das andere Mal Alkali und neuerdings Hydroxylionen als Katalysatoren für die Reaktion der Esterumsetzung angesprochen.

Als Katalysator wirkt Alkali ganz allgemein, von dem wir gewohnt sind, das OH'-Ion als den wirksamen Faktor anzusehen. In alkoholischer Lösung liegt zweifelsohne ein Gleichgewicht zwischen OH'-Ionen und Äthoxylionen (Äthylat) vor. Diese letzteren zog ich eben heran zur Erklärung des Mechanismus der von mir untersuchten Reaktion der katalytischen Esterumsetzung.

Meine wechselnde Ausdrucksweise wird ebensowenig zu verurteilen sein, als wir oft von der katalytischen Wirkung von Säuren sprechen, obschon wir wissen, daß die katalytische Wirkung die Wasserstoffionen bewirken. —

Ich glaube nun auf alle Punkte der Stritar- und Fantoschen Abhandlung zurückgekommen zu sein, und will es dem Urteil der Fachgenossen überlassen, über Wert und Zweck der letzten Veröffentlichung genannter Autoren über Glyceridverseifung[1]) zu urteilen. Denn ich beabsichtige nicht mehr auf diesen, in meinen Augen ganz klaren Fall zurückzukommen.

Eine Beobachtung über die Bildung kolloiden Phosphors;

von

A. Lottermoser.

Zum Zwecke der Reduktion einer Aurichlorwasserstofflösung mit Phosphor nach Zsigmondy war eine ätherische

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 35 (1908).

Lösung weißen Phosphors bereitet worden. Dieselbe war vollkommen klar und farblos und stand in Berührung mit einem Stückchen überschüssigen Phosphors als Bodenkörper. Nach Benutzung eines Teiles der Lösung zu dem oben gedachten Zwecke blieb der Rest wohlverschlossen in einem Reagenzglase, aber ungeschützt vor der Einwirkung des diffusen Tageslichtes, für spätere Versuche stehen. Da zeigte es sich denn, daß sich die Lösung nach und nach, je länger sie stand, um so stärker im auffallenden Lichte mit orangegelber Opaleszenz trübte, während sie im durchfallenden Lichte klar gelbrot erschien. Wie man sieht, sind dies die charakteristischen Merkmale eines Soles. Dasselbe war aber nur für einige Zeit beständig und setzte endlich den erst kolloid gelösten Phosphor als ziegelrote Kruste an den Gefäßwänden ab. Die Erscheinung findet ihre einfache Erklärung darin, daß weißer Phosphor, wie ja bekannt, durch Lichtwirkung in roten Phosphor umgewandelt wird. Da hier die Umwandlung an in Äther gelöstem Phosphor vor sich geht, roter Phosphor aber in Äther praktisch unlöslich ist, so muß sich dieser ausscheiden. Nach dem Ostwaldschen Gesetze der Reaktionsstufen bilden sich hierbei zunächst Moleküle des roten Phosphors, die erst sekundär in immer beständigere und größere Molekülaggregate übergehen. Es wird also eine kolloide Lösung des roten Phosphors auftreten, die erst nach und nach den Phosphor sichtbar ausscheidet. Der ausgeschiedene Phosphor zeigt eine hellrote Farbe, der kolloid gelöste sogar eine stark gelbstichige Farbe, ein weiterer Beweis dafür, daß der hellrote Phosphor seine helle Farbe nur einer weitgehend feinen Verteilung der Materie verdankt.

Übrigens bildet sich, sobald einmal Phosphor an den Gefäßwänden ausgeschieden ist, keine Spur einer kolloiden Lösung mehr. Dies hat offenbar seinen Grund darin, daß sich sofort jede, durch Lichtwirkung gebildete Molekel roten Phosphors an dem schon ausgeschiedenen niederschlägt. Ferner wird aber auch die weitere Lichtwirkung auf die Lösung durch den Überzug des Reaktionsproduktes an den Gefäßwänden eine wesentliche Hinderung erfahren.

Ich hoffe, gelegentlich einige optische Versuche mit dem Ätherosol des Phosphors anstellen zu können, um dasselbe auch in dieser Hinsicht zu charakterisieren.

Dresden, Organ. chem. Laboratorium der Technischen Hochschule, Oktober 1908.

Über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Diazobenzolsulfat entstehende Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure und ihre Kondensation mit Aldehyden und Ketonen;

von

J. Tröger und O. Müller.

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

J. Tröger und W. Hille[1]) hatten beim Einleiten von schwefliger Säure in eine aus m-Toluidin bereitete Diazolösung eine blutrote, wasserunlösliche Sulfonsäure erhalten, deren Konstitution anfangs falsch gedeutet wurde, und die sich schließlich auf Grund weiterer Untersuchungen[2]) als eine Dimethylazobenzol-p-hydrazinsulfonsäure von der Formel

$$C_6H_4(CH_3)N:N.C_6H_3(CH_3)NH.NH.SO_3H$$

erwies. Bereits W. Königs[3]) hatte Spuren eines analogen Körpers gelegentlich der Darstellung von Sulfazid unter den Händen gehabt, er hatte rote Flocken erhalten, die aus Chloroformlösung mit Petroläther gereinigt, das weiße Sulfazid, $C_6H_5NH.NHSO_2C_6H_5$, ergaben, dessen Konstitution von E. Fischer[4]) erkannt wurde. Der rote, das rohe Sulfazid färbende Bestandteil hat sich nun als eine Azobenzolhydrazinsulfonsäure erwiesen, und es ist von J. Tröger und M. Franke[5]) gezeigt worden, daß man, je nach den Bedingungen, die man einhält, bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazobenzolsulfatlösung zu drei verschiedenen Pro-

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 297.

[2]) Daselbst 72, 511 und Arch. Pharm. 244, 302 u. 312, sowie Ber. 40, 206.

[3]) Ber. 10, 1531. [4]) Ann. Chem. 190, 12.

[5]) Arch. Pharm. 244, 307.

dukten, nämlich zu schwefligsaurem Diazobenzol, oder zu Sulfazid oder zu Azobenzolhydrazinsulfonsäure gelangen kann. Die anfängliche Meinung von Tröger und Hille, daß scheinbar nur das m-Toluidin zur Bildung einer solchen roten Hydrazinsulfonsäure geeignet ist, wurde durch die Arbeit von Tröger, Hille und Vasterling[1]) widerlegt, indem von genannten Autoren aus schwefliger Säure und Diazobenzolsalzlösung die Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure, $C_6H_5N:N.C_6H_4NH.NH.SO_3H$, erhalten wurde.

Die Azobenzolhydrazinsulfonsäure und die Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure scheinen, soweit wenigstens das Untersuchungsmaterial einen Überblick gestattet, bisher die einzigen Hydrazinsulfonsäuren zu sein, die man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazolösungen aromatischer Amine erhält, denn fast alle weiteren in dieser Hinsicht untersuchten Amine zeigten ein negatives Verhalten, oder lieferten Produkte, die keinen Hydrazincharakter besaßen. Daß aber die beiden obengenannten Hydrazinsulfonsäuren nicht die einzigen möglichen sind und daß nur die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazolösung nicht der geeignete Weg zu ihrer Darstellung ist, lehrten zuerst die Versuche von J. Tröger und G. Puttkammer[2]), die sich mit dem synthetischen Aufbau solcher Sulfonsäuren, ausgehend von Amidoazoverbindungen, befassen. Diese neue Darstellungsmethode ist nunmehr an einer großen Zahl von Amidoazoverbindungen erprobt worden, es ist gelungen, nicht bloß blutrote, sondern auch blaue und violette Hydrazinsulfonsäuren darzustellen, und wird über diese von dem einen von uns in Gemeinschaft mit A. Westerkamp ausgeführten Versuche später berichtet werden.

Wie oben schon angedeutet, kann man bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazobenzollösung zu drei verschiedenen Produkten gelangen, nämlich zu wasserlöslichem Diazobenzolsulfit, oder zu dem weißen, wasserunlöslichen Sulfazid, oder zu der blutroten, wasserunlöslichen Azobenzolhydrazinsulfonsäure. Diazobenzolsulfit entsteht, wenn ein großer Säureüberschuß in der Diazolösung vorhanden ist, Sulfazid bildet sich, wenn die Diazolösung nicht zu viel freie Säure

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 511. [2]) Ber. 40, 206.

enthält und die Diazolösung genügend verdünnt ist, während man schließlich zur blutroten Azobenzolhydrazinsulfonsäure gelangt, wenn bei geringem Säureüberschuß die Diazolösung weniger verdünnt ist. Man kann also, von derselben Diazolösung ausgehend, zum Sulfazid oder zur roten Hydrazinsulfonsäure kommen, wenn man im ersteren Falle die Diazolösung mit wäßriger schwefliger Säure versetzt, im zweiten Falle Schwefligesäuregas in die Lösung einleitet. Wie leicht einzusehen, ist daher die beim Einleiten von schwefliger Säure in die Diazolösung entstehende rote Sulfonsäure immer mehr oder weniger mit Sulfazid verunreinigt. Es wurde deshalb durch Versuchsreihen auf rein empirischem Wege die Maximalausbeute an der roten Sulfonsäure ermittelt, und hat sich hierbei das nachstehend beschriebene Verfahren als das beste zur Bereitung der Azobenzolhydrazinsulfonsäure erwiesen.

Darstellung und Reinigung der Azobenzolhydrazinsulfonsäure.

15 g Anilin werden in einer Mischung von 300 g Wasser und 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in der üblichen Weise diazotiert. In die klare Diazobenzolsulfatlösung leitet man dann unter gleichzeitiger Kühlung mit Eis schweflige Säure ein. Nach einigen Minuten tritt hierbei Rotfärbung der Flüssigkeit ein, und beim längeren Einleiten scheiden sich rote Flocken ab, die sich schließlich derart vermehren, daß der Gefäßinhalt einen dicken roten Brei bildet. Nach etwa 6 stündigem Stehen saugt man den gebildeten roten Körper ab und wäscht den Rückstand mehrmals mit Wasser nach. Das Reaktionsprodukt ist anfangs außerordentlich voluminös und vermindert beim Absaugen und Trocknen sein Volumen beträchtlich. Die so gewonnene Sulfonsäure erwies sich unter dem Mikroskope als kristallinisch, muß aber noch von anhaftenden anorganischen und organischen Verunreinigungen befreit werden. Diese Reinigung erfolgte nach den Angaben von Tröger und Franke[1]) über das Ammoniumsalz. Hierzu wird die Sulfonsäure mit einer Lösung von Ammoniumacetat schwach erhitzt und die entstandene Lösung heiß filtriert.

[1]) Arch. Pharm. 244, 307 f.

Sobald sich in dem Filtrate Kristalle des Ammoniumsalzes der Sulfonsäure abscheiden, wird letztere durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure frei gemacht. Nach dem Absaugen wird die Sulfonsäure mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und auf porösen Tellern an einem mäßig warmen Orte getrocknet, wobei sie für die nachstehend beschriebenen Versuche hinreichend trocken wird. Für Analysenzwecke muß man sie im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

Als ein sulfuriertes Hydrazin teilt die Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure, $C_6H_5N:N.C_6H_4NH.NH.SO_3H$, mit den Hydrazinen die Eigenschaft, durch Kondensation mit Aldehyden bezw. Ketonen unter Abspaltung der Sulfongruppe Hydrazone zu bilden. Diese Abspaltung der Sulfongruppe wird, wie in einer früheren Mitteilung[1]) schon gezeigt worden ist, erreicht durch Erwärmen mit Eisessig oder alkoholischer Schwefelsäure. Sie erfolgt auch, wenn man die Sulfonsäure in Eisessig oder Alkoholsuspension mit anderen Mineralsäuren als Schwefelsäure erwärmt und verläuft gemäß der nachstehenden Gleichung:

$$C_6H_5N:N.C_6H_4NH.NH.SO_3H + H_2O = H_2SO_4 + C_6H_5N:N.C_6H_4NH\,NH_2.$$

Geschieht diese hydrolytische Spaltung in Gegenwart eines Aldehydes oder Ketons, so tritt mit dem gebildeten Hydrazin Hydrazonbildung ein, und man erhält mit der abgespaltenen Schwefelsäure bzw. mit der Mineralsäure, welche die Hydrolyse veranlaßte, salzartige Verbindungen der Hydrazone. Mit alkoholischer Salzsäure, Bromwasserstoffsäure resultieren dann Chlorhydrate, Bromhydrate; Alkohol und Schwefelsäure, sowie Eisessig allein geben Sulfate, indem bei Anwendung von Eisessig allein die bei Abspaltung der Sulfongruppe entstehende Schwefelsäure sich an das gebildete Hydrazon addiert. Alle diese Säureadditionsprodukte spalten mit wäßrigem Ammoniak bereits in der Kälte die angelagerte Säure wieder ab und liefern dann die gelb oder rot gefärbten Hydrazone.

Über solche Hydrazone und ihre Schwefelsäureadditionsprodukte ist in der zitierten Arbeit Mitteilung gemacht worden.

---

[1]) Arch. Pharm. 244, 326.

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit p-Tolylaldehyd; p-Tolylidenazobenzol-p-hydrazon,

$$C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5N:\underset{4.}{N}.C_6H_4\underset{1.}{NH}.N:\underset{1.}{CH}C_6H_4.\underset{4}{CH_3}.$$

Zur Darstellung dieses Hydrazons wurden 1,5 g Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit 0,6 g p-Tolylaldehyd in Gegenwart von alkoholischer Salzsäure so lange auf dem Wasserbade im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis die rote Farbe der Sulfonsäure völlig verschwunden war und ein einheitliches dunkelblaues Reaktionsprodukt vorlag. Der zu diesem Versuche benutzte Tolylaldehyd war nach der Gattermann-Kochschen Synthese aus Toluol, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Kupferchlorür und Aluminiumchlorid bereitet. Das nun bei obiger Umsetzung entstandene blaue kristallinische Säureadditionsprodukt, das Chlorhydrat des oben genannten Hydrazons, wurde scharf abgesaugt und dann mit alkoholischer Salzsäure, schließlich mit Äther nachgewaschen. Man gewinnt so ein aus kleinen blauen Kristallnadeln bestehendes Produkt, das nach dem Trocknen an der Luft mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt, das obige Hydrazon lieferte. Letzteres ist zitronengelb gefärbt, in Wasser unlöslich und gibt, aus Alkohol kristallisiert, orangegelbe Kristallnadeln, die bei 178° schmelzen.

I. 0,1139 g Substanz gaben bei 23,5° und 757 mm 18,1 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 17,70 % N.

II. 0,1249 g Substanz gaben 0,3510 g CO_2 und 0,0652 g H_2O, entsprechend 76,64 % C und 5,80 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{18}N_4$:			Gefunden: I.	II.
C_{20}	= 240 =	76,43	—	76,64 %
H_{18}	= 18 =	5,73	—	5,8 „
N_4	= 56 =	17,84	17,70	— „
	314	100,00.		

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit Cuminol; Cuminylidenazobenzol-p-hydrazon,

$$C_{22}H_{22}N_4 = C_6H_5N:\underset{1.}{N}.C_6H_4.\underset{4.}{NH}.N:\underset{1.}{CH}.C_6H_4.\underset{4.}{C_3H_7}.$$

Während bei früheren Versuchen die Kondensationen entweder in Eisessig oder in einer Mischung von Alkohol und

konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt waren, glückte bei Anwendung von Cuminol die Reingewinnung des Kondensationsproduktes aus diesen Vehikeln nicht, während eine solche Kondensation in völlig befriedigender Weise unter Benutzung von alkoholischer Salzsäure gelang. 2,92 g Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure wurden mit alkoholischer Salzsäure durchfeuchtet und dann mit 1,35 g Cuminol versetzt. Hier trat schon in der Kälte eine teilweise Reaktion ein, die sich durch eine intensive Blaufärbung bemerkbar machte. Durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Kondensation zu Ende geführt. Die ausgeschiedenen dunkelblauen Kristallnadeln wurden nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und zuerst mit Alkohol, dann mit Petroläther nachgewaschen. Das gewonnene Chlorhydrat des obigen Hydrazons wird durch wäßriges Ammoniak in eine gelbrote Masse verwandelt, die nach dem Waschen und Trocknen, aus wenig Alkohol kristallisiert, gelbrote, bei 144°—145° schmelzende Nadeln lieferte.

I. 0,0790 g Substanz gaben 0,2244 g CO_2 und 0,0467 g H_2O, entsprechend 77,46 % C und 6,56 % H.

II. 0,0949 g Substanz gaben bei 25,5° und 764 mm 14 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 16,41 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{22}N_4$:			Gefunden: I.	II.
C_{22}	= 264 =	77,19	77,46	— %
H_{22}	= 22 =	6,43	6,56	— „
N_4	= 56 =	16,37	—	16,41 „.
	342	99,99.		

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit m-Chlorbenzaldehyd; m-Chlorbenzylidenazobenzol-p-hydrazon,

$$C_{19}H_{15}N_4Cl = C_6H_5N:\underset{1.}{N}.C_6H_4.\underset{4.}{NH}.N:\underset{1.}{CH}.C_6H_4\underset{3.}{Cl}.$$

Der zu diesem Versuche dienende m-Chlorbenzaldehyd wurde aus m-Nitrobenzaldehyd dargestellt, indem letzterer zunächst durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in m-Amidobenzaldehyd und dann über die Diazoverbindung mittels Kupferchlorürs in den Chlorbenzaldehyd übergeführt wurde. Der so gewonnene Aldehyd wurde zunächst mit

Wasserdampf übergetrieben und dann durch fraktionierte Destillation gereinigt. Er zeigte den vorgeschriebenen Schmelzpunkt. 1,4 g dieses Aldehydes und 2,92 g Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure wurden mit Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Sulfat des Hydrazons (gebildet durch die bei der hydrolytischen Spaltung der Sulfonsäure entstehende Schwefelsäure) in dunkelblauen Kristallnadeln sich abschied. Das nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit abgesaugte, nachgewaschene und an der Luft getrocknete Sulfat gab bei Einwirkung von wäßrigem Ammoniak ein gelbes Produkt, das nach dem Auswaschen und Trocknen, aus Alkohol kristallisiert, obiges Hydrazon in goldgelben glänzenden, bei 160,5° schmelzenden Kristallblättchen lieferte.

I. 0,0587 g Substanz gaben 0,1473 g CO_2 und 0,0275 g H_2O, entsprechend 68,43 % C und 5,20 % H.

II. 0,0428 g Substanz gaben 0,1074 g CO_2 und 0,0196 g H_2O, entsprechend 68,43 % C und 5,08 % H.

III. 0,0959 g Substanz gaben 0,2402 g CO_2 und 0,0370 g H_2O, entsprechend 68,31 % C und 4,28 % H.

IV. 0,1244 g Substanz gaben 0,0533 g AgCl, entsprechend 10,48 % Cl.

V. 0,1197 g Substanz gaben 18,1 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 756 mm, entsprechend 17,04 % N.

VI. 0,1119 g Substanz gaben 17 ccm feuchten Stickstoff bei 24,5° und 761 mm, entsprechend 16,92 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{15}N_4Cl$:		Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{19}	= 68,18	68,43	68,43	68,31	—	—	— %
H_{15}	= 4,48	5,20	5,08	4,28	—	—	— „
N_4	= 16,74	—	—	—	—	17,04	16,92 „
Cl	= 10,58	—	—	—	10,48	—	— „.

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit m-Brombenzaldehyd;

m-Brombenzylidenazobenzol-p-hydrazon,

$$C_{19}H_{15}N_4Br = C_6H_5N{:}\overset{1.}{N}.C_6H_4\overset{4.}{N}H.N{:}\overset{1.}{C}HC_6H_4\overset{3.}{Br}.$$

1,85 g des analog dem Chlorbenzaldehyd dargestellten m-Brombenzaldehydes wurden mit 2,92 g Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure in Eisessigsuspension auf dem Wasserbade erwärmt und wurde die nach längerem Erwärmen abgeschiedene blaue

Kristallmasse, die aus dem Hydrazonsulfat besteht, nachdem die Reaktionsflüssigkeit erkaltet war, abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgewaschen und nach dem Trocknen an der Luft mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt, wobei das freie Hydrazon als ein orangeroter Körper resultierte. Derselbe wurde nach dem Waschen und Trocknen aus Alkohol kristallisiert und lieferte hierbei goldgelbe glänzende, bei 173° schmelzende Blättchen. Die Elementaranalsyse dieses Körpers gab meist zu hohen Kohlenstoffgehalt. Nach Dennstedt hingegen konnten bessere Werte erzielt werden.

I. 0,0957 g Substanz gaben 0,2114 g CO_2 und 0,0388 g H_2O, entsprechend 60,24 % C und 4,5 % H.

II. 0,0888 g Substanz gaben 11,6 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 763 mm, entsprechend 14,85 % N.

III. 0,0633 g Substanz gaben nach Carius beim zweitägigen Erhitzen 0,0302 g AgBr, entsprechend 20,31 % Br.

IV. 0,1274 g Substanz gaben 0,0612 g AgBr, entsprechend 20,45 % Br.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:				
$C_{19}H_{15}N_4Br$:	I.	II.	III.	IV.	
C = 60,16	60,24	—	—	—	%
H = 3,96	4,50	—	—	—	„
N = 14,78	—	14,85	—	—	„
Br = 21,10	—	—	20,31	20,45	„.
100,00.					

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit p-Amidobenzaldehyd; p-Amidobenzylidenazobenzol-p-hydrazon,

$$C_{19}H_{15}N_5 = C_6H_5N{:}\underset{1.}{N}.\underset{4.}{C_6H_4}NH.N{:}\underset{1.}{CH}.\underset{4.}{C_6H_4}NH_2.$$

In mit etwas konzentrierter Salzsäure versetztem Eisessig suspendiert, wurden 2,92 g Azobenzolhydrazinsulfonsäure und 1,20 g p-Amidobenzaldehyd in der üblichen Weise kondensiert. Das nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit ausgeschiedene dunkelblaue, nicht kristallisierte Säureadditionsprodukt wurde nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, nachgewaschen und getrocknet. Beim Zersetzen mit wäßrigem Ammoniak erhält man dann das rotbraun gefärbte Hydrazon, das ein schlechtes Kristallisationsvermögen besitzt und aus verdünntem Alkohol nur in Form kleiner rotbrauner Blättchen erhalten wurde. Bei der Schmelzpunktsbestimmung traten im Gegensatz zu den

anderen Hydrazonen merkwürdige Erscheinungen auf. Bei etwa 136° färbte sich das Produkt dunkel, beim weiteren Erhitzen trat eine teilweise Zersetzung ein, die sich durch ein partielles Verschwinden der Substanz bemerkbar macht und schließlich bei 180,5° schmilzt der hinterbliebene Rückstand unter Zersetzung.

I. 0,0863 g Substanz gaben 0,2297 g CO_2 und 0,0394 g H_2O, entsprechend 72,59 % C und 5,07% H.

II. 0,0518 g Substanz gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 765 mm, entsprechend 22,43 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{17}N_5$:		Gefunden: I.	II.
C	= 72,38	72,59	— %
H	= 5,39	5,07	— „
N	= 22,22	—	22,43 „.
	99,99.		

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit p-Dimethylamidobenzaldehyd; p-Dimethylamidobenzylidenazobenzol-p-hydrazon, $C_{21}H_{21}N_5 = C_6H_5N:N.C_6H_4NH.N:CH.C_6H_4N(CH_3)_2$.

2,92 g Azobenzolhydrazinsulfonsäure und 1,48 g Dimethylamidobenzaldehyd wurden in Alkoholsuspension in Gegenwart von mehreren Tropfen rauchender Salzsäure bei Wasserbadwärme kondensiert. Das so entstehende Hydrazonchlorhydrat bildet kleine blaue glänzende Nadeln, die nach dem Absaugen mit salzsäurehaltigem Alkohol nachgewaschen wurden. Nach dem Trocknen wurde aus dem Chlorhydrat das freie Hydrazon mit wäßrigem Ammoniak als orangegelb gefärbter Körper erhalten, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Umkristallisieren aus Alkohol prächtig zinnoberrote, bei 185,5° schmelzende Nadeln gab.

I. 0,0937 g Substanz gaben 0,2526 g CO_2 und 0,0532 g H_2O, entsprechend 73,52 % C und 6,30 % H.

II. 0,0993 g Substanz gaben 0,2663 g CO_2 und 0,0554 g H_2O, entsprechend 73,14 % C und 6,19 % H.

III. 0,0732 g Substanz gaben 13,6 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 759 mm, entsprechend 20,59 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_5$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 73,47	73,52	73,14	— %
H = 6,12	6,30	6,19	— „
N = 20,41	—	—	20,59 „
100,00.			

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit p-Oxybenzaldehyd; p-Oxybenzylidenazobenzol-p-hydrazon, $C_{19}H_{16}N_4O = C_6H_5N:N.C_6H_4NH.N:CHC_6H_4OH$.

2,92 g Azobenzolhydrazinsulfonsäure und 1,22 g p-Oxybenzaldehyd wurden in Gegenwart von reinem Eisessig oder alkoholischer Salzsäure kondensiert. Das entstandene Reaktionsprodukt besteht bei Verwendung von Eisessig allein aus dem Hydrazonsulfat und ist mikrokristallinisch, arbeitet man mit alkoholischer Salzsäure, so werden dunkelblaue Nadeln des Hydrazonchlorides erhalten. Zersetzt man das eine oder das andere der beiden Säureprodukte mit wäßrigem Ammoniak, so erhält man eine dunkelrot gefärbte Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen, aus Alkohol kristallisiert, dunkelrote, bei 196° schmelzende Nadeln des obigen Hydrazons liefert.

I. 0,0948 g Substanz gaben 0,2516 g CO_2 und 0,0462 g H_2O, entsprechend 72,38 % C und 5,29 % H.

II. 0,1060 g Substanz gaben 17,2 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 763 mm, entsprechend 18,08 % N.

III. 0,0864 g Substanz gaben 13,9 ccm feuchten Stickstoff bei 26 und 759 mm, entsprechend 17,72 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{16}N_4O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 72,15	72,38	—	— %
H = 5,06	5,29	—	— „
N = 17,73	—	18,08	17,72 „
O = 5,06	—	—	— „
100,00.			

Auch nicht aromatische Aldehyde sind zur Kondensation mit der Azobenzolhydrazinsulfonsäure befähigt, wie nachstehende Umsetzung mit Furfurol beweist. Bei Aldehyden der Fettreihe tritt zwar auch eine Reaktion mit der Sulfonsäure

ein, doch sind die entstehenden Säureadditionsprodukte nicht schwer löslich genug, um in fester Form rein gewonnen zu werden. Da eben bei Fettaldehyden aus dem genannten Grunde die Reingewinnung der Reaktionsprodukte besondere Schwierigkeiten bietet, so ist das Studium in dieser Richtung vorläufig nicht weiter ausgedehnt worden.

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäuren mit Furfurol; Furfurylidenazobenzol-p-hydrazon, $C_{17}H_{14}N_4O = C_6H_5N:N.C_6H_4NH.N:CH.C_4H_3O$.

Diese Kondensation war von den bisher erwähnten die merkwürdigste. Sie wurde in der üblichen Weise mit äquimolekularen Mengen von Sulfonsäure und Furfurol in Gegenwart alkoholischer Salzsäure ausgeführt. Das hierbei erhaltene Säureadditionsprodukt war nicht wie die übrigen von blauer, sondern von braunschwarzer Farbe und nicht kristallinisch. Nach dem Trocknen wurde es durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak in das freie Hydrazon übergeführt. Während nun bei allen anderen Produkten das durch Ammoniak frei gemachte Hydrazon eine gelbe oder rote oder rotbraune Masse bildete, hatte bei der Zersetzung des Säureadditionsproduktes mit Ammoniak ein Farbenumschlag nach Blauschwarz stattgefunden. Da diese Färbung sich auch beim Erwärmen nicht änderte, so mußte also das blauschwarze Produkt das freie Hydrazon darstellen. Ein Umkristallisieren aus Alkohol gelang nicht. Gab man zur alkoholischen Lösung Wasser, so schieden sich wohl rotgelbe Kristallblättchen ab, die aber durch harzige Nebenprodukte verunreinigt waren. Nachdem auch ein Umkristallisieren des Hydrazons aus verdünntem Alkohol nicht den gewünschten Erfolg hatte, wurde versucht, durch Auskochen der blauschwarzen Masse mit Wasser Substanzen zu entfernen, die in Wasser und in Alkohol löslich sind und eine Kristallisation erschweren. Nachdem der schwarze Rückstand durch Wasser ausgekocht war, gelang es durch Auflösen desselben in verdünntem Alkohol eine Lösung zu erhalten, aus der beim Erkalten rotbraune, bei 133° schmelzende Täfelchen sich abschieden.

I. 0,0347 g Substanz gaben 6 ccm feuchten Stickstoff bei 24,5° und 761 mm, entsprechend 19,26 % N.

II. 0,0648 g Substanz gaben 0,1665 g CO_2 und 0,0308 g H_2O, entsprechend 70,08 % C und 5,28 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_4O$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,33	—	70,08 %
H = 4,82	—	5,28 „
N = 19,32	19,26	— „
O = 5,52	—	— „
99,99.		

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit Ketonen.

Die Kondensation wird hier in derselben Weise ausgeführt wie bei den Aldehyden. Auch hier bilden sich Säureadditionsprodukte, die mit wäßrigem Ammoniak zerlegt, die freien Hydrazone geben. Von den Ketonen wurden Aceton, Bromacetophenon, Benzophenon und Benzil auf ihre Kondensationsfähigkeit, der Sulfonsäure gegenüber, geprüft, doch gelang es bisher nur die mit Benzophenon und mit Benzil entstehenden Hydrazone analysenrein darzustellen.

Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit Benzophenon; Benzophenonazobenzol-p-hydrazon,

$$C_{25}H_{20}N_4 = C_6H_5N:N\underset{1.}{C_6H_4}\underset{4.}{NH}.N:C(C_6H_5)_2.$$

Keine der Kondensationen erforderte so viel Aufwand an Zeit und Mühe als diese. Es zeigte sich, daß man hier nur dann zu einem reinen Hydrazon gelangt, wenn man von reinem, also möglichst kristallinischem Säureprodukt ausgeht. Nach vielen ergebnislosen Versuchen, die durch die Anwesenheit von harzartigen Nebenprodukten charakterisiert sind, die jede Kristallisation des Hydrazons verunreinigten, gelang es auf folgendem Wege zum Ziele zu kommen.

2,92 g Sulfonsäure wurden mit 1,82 g Benzophenon in Gegenwart von Eisessig, dem etwas alkoholische Salzsäure zugesetzt war, in der gewohnten Weise kondensiert. Hierbei resultierten blaue Nadeln oder blaue Kristallblättchen. Diese wurden nach dem Absaugen mit Petroläther nachgewaschen und nach dem Trocknen mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt.

Hierbei entstand eine braunrote Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen aus Alkohol kristallisiert, in Form von bei 144° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

I. 0,0938 g Substanz gaben 0,2751 g CO_2 und 0,0458 g H_2O, entsprechend 79,98 % C und 5,42 % H.

II. 0,1040 g Substanz gaben 13,5 ccm feuchten Stickstoff bei 19,5° und 755 mm, entsprechend 14,70 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{25}H_{20}N_4$:		Gefunden: I.	II.
C	= 79,79	79,98	— %
H	= 5,32	5,42	— „
N	= 14,88	—	14,70 „.
	99,99.		

Kondensation der Azobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Benzil; Benzilazobenzol-p-hydrazon, $C_{38}H_{30}N_8 = C_6H_5N{:}N.C_6H_4NH.N{:}C(C_6H_5).C(C_6H_5){:}N.NH.C_6H_4N{:}NC_6H_5$.

Auf 1 Mol. Benzil wurden 2 Mol. Sulfonsäure angewandt. 2,92 g Sulfonsäure und 1,05 g Benzil wurden in Gegenwart einer Mischung von Alkohol und alkoholischer Salzsäure kondensiert. Die hierbei entstandenen blauen Kristallnädelchen wurden mit alkoholischer Salzsäure und dann mit Petroläther nachgewaschen. Mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt, gab das Hydrazonchlorid eine gelbrote Masse, die aus Alkohol, dem wenige Tropfen Benzol zugesetzt waren, umkristallisiert wurde. Man erhält so das Hydrazon in orangeroten, bei 184°—185° schmelzenden Nadeln.

I. 0,0623 g Substanz gaben 0,1744 g CO_2 und 0,0269 g H_2O, entsprechend 76,34 % C und 4,81 % H.

II. 0,0563 g Substanz gaben 9,4 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 762 mm, entsprechend 18,78 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{38}H_{30}N_8$:		Gefunden: I.	II.
C	= 76,25	76,34	— %
H	= 5,01	4,81	— „
N	= 18,72	—	18,78 „
	99,98.		

Säureadditionsprodukte der vorgenannten Hydrazone.

Zur Darstellung aller im vorangehenden Teile der Arbeit aufgezählten Hydrazone war natürlich die Darstellung der

Hydrazonsalze nötig. Dieselben liegen denn auch als Chloride, Sulfate, sowie Bromide vor, sind jedoch bisher nicht auf ihre Zusammensetzung untersucht, da es sich in diesem Teile der Arbeit nur um die Reindarstellung einiger neuer Hydrazone handelte, während die Säureadditionsprodukte in einer späteren Mitteilung abgehandelt werden sollten. Durch die bisherigen Versuche steht aber schon so viel fest, daß die angeführten Hydrazone mit Mineralsäuren blaue, violette, ja sogar schwärzliche, meist gut kristallisierende Säureadditionsprodukte, also Hydrazonsalze geben. Da zwei dieser Hydrazonsalze aber schon analysiert sind, so mögen die Analysen dieser Produkte hier noch Platz finden.

m-Brombenzylidenazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{19}H_{15}N_4Br.H_2SO_4$.

Erhitzt man, wie oben erwähnt, die Azobenzolhydrazinsulfonsäure mit m-Brombenzaldehyd in Eisessigsuspension, so gelangt man zu dem in stahlblauen Nädelchen kristallisierenden Hydrazonsulfat. In der Eisessigsuspension tritt bei Wasserbadwärme hydrolytische Spaltung ein, und die durch Abspaltung der Sulfonsäure entstehende Schwefelsäure lagert sich an das gebildete Hydrazon an. Das so erhaltene Hydrazonsulfat wurde abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen. Die nachstehende Analyse gibt einen etwas zu niedrigen Schwefelsäuregehalt, ein Umstand, der leicht zu erklären, wenn man sich die in der späteren Mitteilung von J. Tröger und G. Puttkammer gemachten Beobachtungen über die Säureadditionsprodukte der Hydrazone zu Nutze macht. Nachwaschen mit Eisessig allein hat eben eine geringe Abspaltung der Schwefelsäure zur Folge gehabt, eine Tatsache, die erst durch die später ausgeführten Versuche bei Darstellung von Säureadditionsprodukten erkannt wurde.

0,1331 g Substanz gaben 0,0636 g $BaSO_4$, entsprechend 20,06 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{15}N_4Br.H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 20,51	20,06 %.

Nachstehend sei noch die Analyse von einem Hydrazonchlorid angeführt.

Benzylidenazobenzolhydrazonchlorid,
$C_{19}H_{16}N_4.HCl = C_6H_5N:N.C_6H_4NH.N:CHC_6H_5.HCl$,
wurde aus dem früher[1]) schon beschriebenen Benzylidenazobenzolhydrazon durch Anlagerung von Salzsäure in Eisessiglösung in Form eines schwärzlichen Pulvers erhalten.

0,0872 g Substanz gaben 0,0361 g AgCl, entsprechend 10,51 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{16}N_4.HCl$:	Gefunden:
HCl = 10,82	10,51 %.

Die Untersuchungen über die Säureadditionsprodukte der in dieser, sowie in der früheren Mitteilung beschriebenen Hydrazone werden fortgesetzt.

Ferner ist noch mitzuteilen, daß die Nomenklatur für die in der früheren Mitteilung[2]) beschriebenen mit Benzaldehyd, m-(p)-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd und Zimtaldehyd erhaltenen Hydrazone die folgende ist: Benzyliden-, m-(p)-Nitrobenzyliden-, o-Oxybenzyliden-, Cinnamyliden-azobenzol-4-hydrazon ist, nachdem die Hydrazinsulfonsäure durch die Untersuchung von J. Tröger und G. Puttkammer[3]) als Azobenzol-4-hydrazinsulfonsäure erkannt ist.

---

[1]) Arch. Pharm. 244, 328. [2]) A. a. O.
[3]) Ber. 40, 209.

Zur Kenntnis der Azoderivate des Phenols und der Phenolcarbonsäuren;

von

Eug. Grandmougin und **Hans Freimann.**[1])

In einigen früheren Mitteilungen[2]) hatten wir gezeigt, daß entgegen der von anderer Seite ausgesprochenen Ansicht[3]) es möglich ist, das Phenol mit 3 Mol. einer Diazoverbindung zur Kuppelung zu bringen. Dieselbe Beobachtung wurde übrigens, fast gleichzeitig mit uns, auch von anderen Autoren gemacht.[4])

Es schien uns demnach angezeigt, die Trisazoverbindungen des Phenols etwas eingehender zu studieren und gleichzeitig auch die drei Carbonsäuren des Phenols in unsere Untersuchung hineinzuziehen. So haben wir auch bereits gezeigt[5]), daß die Salicylsäure Disazoverbindungen zu liefern im Stande ist und auch die Kuppelungsverhältnisse der p-Oxybenzoesäure bereits kurz gestreift.[6])

Da nun ein ziemlich reichhaltiges Material vorliegt, möchten wir in zusammenhängender Weise über die erhaltenen Resultate berichten und gleichzeitig ergänzend auch bereits beschriebene Monazo- und Disazoverbindungen, die wir nochmals nachgeprüft haben, kurz besprechen.

Allgemeine Kuppelungserfahrungen.

Zunächst sei erwähnt, daß die Kuppelung des Phenols mit Diazoverbindungen doch nicht so einfach verläuft, als sie im allgemeinen dargestellt wird.

---

[1]) Auszug aus der Dissertation des Hrn. H. Freimann: Zürich 1908.

[2]) E. Grandmougin und H. Freimann, Ber. 40, 2662 (1907); E. Grandmougin, J. R. Guisan und H. Freimann, Ber. 40, 3450 (1907).

[3]) Vignon, Compt. rend. 138, 1279 (1904).

[4]) G. Heller und Nötzel, dies. Journ. [2] 76, 58 (1907); W. R. Orndorff u. B. J. Ray, Ber. 40, 3211 (1907).

[5]) Ber. 40, 3450 (1907). [6]) Ber. 40, 3453 (1907).

Die Azokuppelung ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, und es spielen die Versuchsbedingungen in bezug auf Ausbeute und bezüglich der gebildeten Isomere eine nicht unbeträchtliche Rolle.

Vor allem ist das zur Kuppelung verwendete Alkali von Wichtigkeit. Dann spielen Konzentration, Temperatur usw. sicher mit.

Aus den gemachten Erfahrungen sei kurz folgendes mitgeteilt.

Bei der Darstellung von Oxyazobenzol ist es gleichgültig, ob man soda- oder ätzalkalisch arbeitet, oder ob man eine Acetatlösung verwendet. In allen Fällen ist die Ausbeute an Oxyazobenzol gut, doch bilden sich neben dem para-Derivat stets kleine Mengen der Orthoverbindung und die Bildung von Phenoldisazobenzol ist kaum zu vermeiden.

Dagegen kann zur Kuppelung von Diazoverbindungen mit dem p-Oxybenzoesäureäthylester Natronlauge nicht verwendet werden. Wir können hier die Befunde von K. Auwers und H. Röhrig[1]) bestätigen, während wir dagegen mit Soda ganz glatte Kuppelung erzielen konnten in Übereinstimmung mit dem D. R. P. 111932.[2])

Bei der freien p-Oxybenzoesäure bildet sich bei Gegenwart von Natronlauge neben wenig Benzolazo-p-Oxybenzoesäure hauptsächlich Phenoldis- und -trisazobenzol, während mit Soda die Bildung des Trisazokörpers unterbleibt.

Bei der Darstellung der Disazoverbindungen ist Acetat ungünstig, dagegen führen Soda und Natron meistens glatt zum Ziel. In letzterem Falle kann auch Trisazo entstehen, mit Soda nicht.

In speziellen Fällen ist Soda der Natronlauge vorzuziehen: so wird bei der Darstellung von Phenoldisazo-m-toluol mit Natronlauge stets ein schmieriges Rohprodukt erhalten, mit Soda dagegen erzielt man günstige Resultate.

Die Trisazostufe konnte nach unseren Beobachtungen nur in ätzalkalischer Lösung erreicht werden.

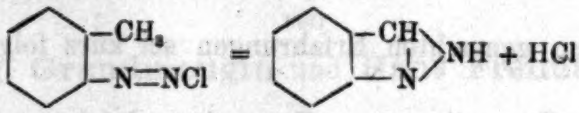
Daß die Konzentration von großer Bedeutung ist,

[1]) Ber. 30, 993 (1897).

[2]) Friedländer VI, 1153. (Bayer & Co.)

zeigen die Untersuchungen von G. Heller[1]) über den Einfluß der Hydroxylionen bei der Azokuppelung.

Dann ist die Temperatur sicher auch von Belang. So haben wir öfters beobachtet, daß bei der Kuppelung mit diazotiertem o-Toluidin in ätzalkalischer Lösung tiefe Temperatur die Indazolbildung:



begünstigt und mitunter vorherrschen läßt.

Wie kompliziert übrigens die Kuppelung mitunter verlaufen kann, zeigt am besten folgendes Beispiel.

Läßt man auf Salicylsäure 2 Mol. diazotiertes o-Toluidin in ätzalkalischer Lösung einwirken, so erhält man außer der Dis-o-toluolazosalicylsäure noch o-Toluolazosalicylsäure, Phenoldisazotoluol, Phenoltrisazotoluol und o-Toluolazoindazol, also fünf verschiedene Reaktionsprodukte. Es ist außerdem nicht ausgeschlossen, daß sich noch weitere Produkte, wie o-Toluolazokresol z. B. bilden können.

Endlich sei bemerkt, daß im allgemeinen die aufgestellten Kuppelungsregeln zutreffen: Bei freier Parastellung zur Hydroxylgruppe bildet sich vorwiegend die Paraverbindung, ist diese besetzt, die Orthoverbindung. Die Disazoverbindung ist bekanntlich beim Phenol 2,4, die Trisazoverbindung 2,4,6. Mehr wie 3 Azogruppen konnten in das Molekül des Phenols nicht eingeführt werden, und es sind keine Anzeichen dafür vorhanden, daß noch mehr eingeführt werden könnten.

I. Azoderivate des Phenols.

Benzolsulfonester des p-Oxyazobenzols,

Die Benzolsulfonester sind in vielen Fällen zur Charakterisierung der Oxyazokörper ebenso wertvoll wie die Acetylprodukte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 189 (1908).

Man erhitzt zur Darstellung der Verbindung 2 g mit Alkohol befeuchtetes Oxyazobenzol, 10 ccm Wasser, 1,5 g calc. Soda und 2,5 g Benzolsulfonchlorid auf dem Wasserbad, läßt erstarren und kristallisiert aus Alkohol um. Das Produkt besteht aus wohlausgebildeten gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 109°.

0,3537 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 16° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3N_2S$:	Gefunden:
N = 8,28	8,15 %.

Das reine p-Oxyazobenzol schmilzt übereinstimmend mit den früheren Angaben bei 152°, das Acetylprodukt bei 84°—85°.

Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, beim Verdünnen bleibt die gelbe Farbe.

Disazoverbindungen des Phenols lösen sich mit gelboranger Farbe, die beim Verdünnen rot bis rotviolett wird, Trisazoverbindungen mit rotvioletter Farbe.

Die Schwefelsäurereaktion ist charakteristisch und zur Unterscheidung der drei Azostufen sehr geeignet.

Phenoldisazobenzol.

Das bereits bekannte Produkt kristallisiert am besten aus Chloroform-Alkohol oder Eisessig und schmilzt, wie Griess bereits angegeben, bei 131°. Die Angabe Vignons[1]) (123°) ist demnach zu berichtigen.

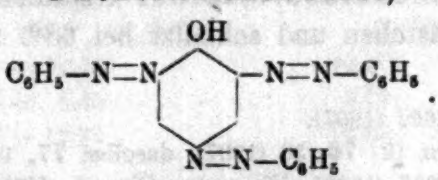
Das Acetylprodukt schmilzt bei 116°.

Der Benzolsulfonester kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in gelbbraunen Nadeln, die bei 99° schmelzen.

0,2811 g Substanz gaben 32,4 ccm N bei 16° und 713 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_3N_4S$:	Gefunden:
N = 12,67	12,59 %.

Phenoltrisazobenzol,



[1]) Compt. rend. 138, 1279 (1904).

Das Produkt ist früher eingehend beschrieben worden.[1]) Aus Eisessig, Benzol oder Nitrobenzol bildet es leichte, orange gefärbte Nadeln, die scharf bei 215° schmelzen.

0,1022 g Substanz gaben 19,3 ccm N bei 17° und 727 mm Druck.
0,3494 g Substanz gaben 0,9081 g CO_2 und 0,1441 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{18}ON_6$:	Gefunden:
C = 70,93	70,89 %
H = 4,43	4,58 „
N = 20,69	20,92 „.

Das Acetylprodukt bildet aus Chloroform-Alkohol gelbe Kristallnadeln, die bei 165°—166° schmelzen.

Der Benzolsulfonester wurde mit alkoholischem Kali hergestellt und aus Chloroform-Alkohol in schönen, roten Kristallen vom Schmelzp. 202° erhalten.

Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zunächst mit brauner Farbe, die bald in die charakteristische rotviolette des Phenoltrisazobenzols übergeht.

0,1875 g Substanz gaben 25,6 ccm N bei 16° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_3N_6S$:	Gefunden:
N = 15,38	15,02 %.

Phenoltrisazobenzol erhielten wir auch bei Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Salicylsäure und auf p Oxybenzoesäure. Außerdem wurde seine Bildung aus Diazoniumchlorid noch in anderen Fällen beobachtet.[2])

Phenolazo-o-toluol.

Diese Verbindung ist bereits von E. Noelting und P. Werner[3]) und von R. Paganini[4]) beschrieben worden. Wir fanden den Schmelzpunkt etwas höher, konstant bei 107° bis 108°. Am geeignetsten für die Kristallisation ist Benzol-Ligroin oder Sodalösung.

Das Acetphenolazo-o-toluol kristallisiert aus Alkohol in rotgelben Blättchen und schmilzt bei 68°.

---

[1]) Ber. 40, 2662 (1907).
[2]) Dies. Journ. [2] 76, 58 (1907); daselbst 77, 189 (1908).
[3]) Ber. 23, 3257 (1890); Werner, Dissert., Mühlhausen 1890.
[4]) Ber. 24, 366 (1891); Paganini, Dissert., Zürich 1890.

0,1415 g Substanz gaben 15 ccm N bei 24° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N = 11,02	11,24 %.

Der Benzolsulfonester bildet orange Kristallblättchen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp. 64°.

0,2211 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 16° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3N_2S$:	Gefunden:
N = 7,95	8,05 %.

Phenoldisazo-o-toluol.

Über diesen Körper sind in der Literatur widersprechende Angaben vorhanden. Nach Paganini schmilzt die Verbindung bei 116°, während Noelting und Werner 146° angeben.[1]).

Wir sahen uns daher veranlaßt, diese Frage eingehender zu prüfen.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Diazo-o-toluolchlorid auf 1 Mol. Phenol in ätzalkalischer Lösung, sowie durch Einwirkung der Diazolösung des o-Toluidins auf die p-Oxybenzoesäure erhielten wir das Phenoldisazo-o-toluol vom Schmelzp. 116°. Es kristallisiert wie alle Disazoverbindungen am besten aus Chloroform-Alkohol und bildet dunkelrotbraune Nadeln.

0,1512 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 15° und 704 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_4$:	Gefunden:
N = 16,97	16,94 %.

Das Acetylprodukt bildet schöne rotgelbe Nadeln vom Schmelzp. 75°—76°. Wir haben dann später dieselbe Verbindung auf einem dritten Wege erhalten durch Einwirkung von diazotiertem o-Toluidin auf den p-Oxybenzoesäureäthylester in sodaalkalischer Lösung und dann merkwürdigerweise mit dem Schmelzp. 150°.

0,2425 g Substanz gaben 36 ccm N bei 16° und 718 mm Druck.
0,1537 g Substanz gaben 23,2 ccm N bei 17° und 718 mm Druck.
0,2281 g Substanz gaben 0,6061 g CO_2 und 0,1176 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_4$:	Gefunden:	
C = 72,73	72,47	— %
H = 5,45	5,72	— „
N = 16,97	16,33	16,53 „.

[1]) Die Arbeiten der genannten Autoren sind zu ungefähr gleicher Zeit anscheinend ohne gegenseitige Kenntnis ausgeführt worden.

Äußerlich sind die beiden Modifikationen nicht zu unterscheiden; das Acetylprodukt der zweiten Modifikation schmilzt bei 98°.

Eine Überführung der einen in die andere Modifikation konnte nicht durchgeführt werden, und bei der Reduktion verhalten sie sich vollkommen gleich.

Wir sind zur Zeit nicht in der Lage, uns auszusprechen, ob es sich um zwei physikalische oder zwei chemische Isomere handelt.

Phenoltrisazo-o-toluol.

Man bereitet den Körper nach folgendem Ansatze.

9,4 g Phenol werden in 46 g Natronlauge und 500 ccm Wasser gelöst; dazu gibt man eine Diazolösung, die aus 32,1 g o-Toluidin in 90 ccm Salzsäure von 30 % und 180 ccm Wasser durch Zugabe von 24 g $NaNO_2$ hergestellt ist.

Nach beendigter Kupplung wird filtriert, der Filterrückstand angesäuert und getrocknet. Man extrahiert nun zweckmäßig im Soxhlet-Apparat mit Eisessig, wobei der Disazokörper sich löst, der Trisazokörper aber meistens in schlechter Ausbeute ungelöst zurückbleibt. Man reinigt ihn schließlich noch durch Umkristallisieren aus Benzol oder Nitrobenzol. Es bilden sich dann bronzefarbene Kristallnadeln, die bei 198° schmelzen. Die Schwefelsäurereaktion ist zunächst kirschrot, wird aber nach einigem Stehen auch rotviolett.

0,072 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei 18° und 725 mm Druck.

Berechnet für $C_{27}H_{24}ON_6$:	Gefunden:
N = 18,75	18,80 %.

Phenoldisazo-m-toluol.

Das bis jetzt anscheinend noch nicht beschriebene Produkt erhält man z. B. nach folgendem Ansatz.

Man kuppelt 4,7 g Phenol, gelöst in 25 g calcinierter Soda und 150 ccm Wasser, mit einer Diazolösung, die aus 10,7 g m-Toluidin hergestellt ist, unter guter Kühlung, da leicht Harzbildung eintritt.

In ätzalkalischer Lösung wurden nur schlechte Resultate erhalten.

Nach beendigter Kupplung wird filtriert und der Filterrückstand angesäuert, gewaschen und getrocknet. Er besteht hauptsächlich aus dem Disazokörper, während in der Mutterlauge etwas Monazokörper enthalten ist. (Schmelzp. 141°).

Auch hier schmilzt die Disazoverbindung tiefer, als die Monazoverbindung, und fällt beim Umkristallisieren aus Alkohol leicht ölig aus, doch erstarrt sie dann in gelbbraunen Nadeln, die bei 94° schmelzen und mit konzentrierter Schwefelsäure die typische Disazoreaktion geben.

Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich.

In Sodalauge löst er sich erst in der Wärme auf, während Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur lösend einwirkt.

0,0951 g Substanz gaben 17,7 ccm N bei 19° und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_4$:	Gefunden:
N = 16,97	16,91 %.

Das Acetylprodukt bildet aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 75°.

0,0893 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 16° und 713 mm Druck.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_4$:	Gefunden:
N = 15,05	15,34 %.

Phenoltrisazo-m-toluol.

Die Bildung dieses Trisazoderivates konnte bei der Kuppelung von Phenol mit m-Diazotoluol nur in Spuren nachgewiesen werden.

Dagegen bildet es sich in etwas größerer Menge bei der Kuppelung von m-Diazotoluol mit Salicylsäure und konnte hier auch in genügender Menge zur Analyse isoliert werden.

Aus Nitrobenzol erhält man es in braunen Kristallnadeln, die bei 160° schmelzen und die Reaktionen der Trisazoverbindungen zeigen.

0,0331 g Substanz gaben 5,8 ccm N bei 16° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{27}H_{24}ON_6$:	Gefunden:
N = 18,75	19,28 %.

Zur Darstellung des Acetylproduktes reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Phenolazo-p-toluol.

Der längst bekannte Azokörper[1]) ist durch seine Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet und scheidet sich direkt beim Abkühlen der Sodalösung in schönen gelben Kristallen vom Schmelzp. 151° aus.

Das Acetylprodukt bildet aus Alkohol orange gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 95°.

Den Benzolsulfonester erhält man aus Alkohol in schönen braungelben Blättchen. Schmelzp. 114°.

0,2852 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 17° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3N_2S$:	Gefunden:
N = 7,95	8,37 %.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monazokörpers erhält man stets das Phenoldisazo-p-toluol, dessen Schmelzpunkt wir bei 176° fanden, also etwas höher, als in der Literatur angegeben ist.[2])

Für das Acetylprodukt fanden wir den Schmelzp. 138° statt 128°.

Phenoltrisazo-p-toluol.

Das Trisazoderivat wird erhalten durch Einwirkung von 3 Mol. diazotiertem p-Toluidin auf 1 Mol. Phenol in ätzalkalischer Lösung. Die Aufarbeitung erfolgt in ähnlicher Weise, wie oben beim Derivat des m-Toluidins angegeben wurde.

Die Ausbeute ist übrigens sehr gering. Man kristallisiert zweckmäßigerweise aus Nitrobenzol um, und erhält es so in braunroten Nadeln vom Schmelzp. 238°.

0,0584 g Substanz gaben 10 ccm N bei 19° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_{27}H_{44}ON_6$:	Gefunden:
N = 18,75	18,72 %.

Das Acetylprodukt kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in goldglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 187°.

0,0811 g Snbstanz gaben 12,8 ccm N bei 20° und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{29}H_{26}O_2N_6$:	Gefunden:
N = 17,14	17,21 %.

---

[1]) Kimmich, Ber. 8, 1030 (1875).

[2]) Goldschmidt u. Pollak, Ber. 25, 1334 (1892).

Bei der großen Beständigkeit der nitrierten Diazokörper schien es wahrscheinlich, daß z. B. mit diazotiertem para-Nitranilin ebenfalls leicht Polyazokörper darstellbar sein würden, wie auch in anderen Fällen bereits beobachtet wurde.[1])

Entgegen dieser naheliegenden Voraussetzung, gelang es mit nitrierten Aminen nicht, über das Disazoderivat des Phenols hinauszukommen.

Phenoldisazo-p-nitrobenzol.[2])

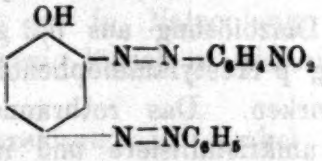
Man läßt auf eine ätz- oder sodaalkalische Lösung des Phenols 2 Mol. p-Nitrodiazoniumchlorid einwirken. Die Verbindung scheidet sich vollkommen unlöslich ab, wird filtriert, angesäuert, ausgewaschen und getrocknet. Als Lösungsmittel eignen sich Nitrobenzol und Tetrachloräthan[3]), und man erhält es daraus in braunen verfilzten Nadeln, die bei 278° schmelzen.

0,1105 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 15° und 730 mm Druck.
0,1102 g Substanz gaben 0,2222 g CO_2 und 0,0315 g H_2O.[4])

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_6O_5$:	Gefunden:
C = 55,10	55,00 %
H = 3,06	3,20 „
N = 21,42	21,55 „.

Die in üblicher Weise erhaltene Acetylverbindung schmilzt bei 208°. Außerdem wurden noch folgende Verbindungen dargestellt.

Phenoldisazo-2-p-nitrobenzol-4-benzol,



[1]) Kaufler u. Bräuer, Ber. 40, 3274 (1907).

[2]) Dieses und die folgenden Azoderivate des Phenols sind in Gemeinschaft mit Herrn Guisan dargestellt worden. Siehe Guisan, Dissertation, Zürich 1907.

[3]) Wir haben dieses Lösungsmittel in neuerer Zeit öfters benutzt, doch ist bei basischen Produkten Vorsicht geboten, da es leicht Salzsäure abspaltet.

[4]) Dieses Produkt war durch Einwirkung von p-Nitrodiazoniumchlorid auf Benzolazosalicylsäure erhalten worden, wo es sich ebenfalls durch eine Verdrängungserscheinung bildet.

Man erhält diesen Körper aus p-Oxyazobenzol durch Einwirkung von diazotiertem p-Nitranilin in sodaalkalischer Lösung. Das aus Nitrobenzol kristallisierte Produkt schmilzt bei 196°.

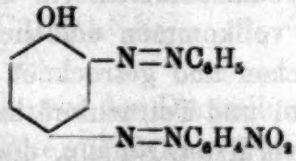
0,1036 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 15° und 732 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_5O_3$:	Gefunden:
N = 20,72	20,78 %

Das Acetylprodukt kristallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 189°.

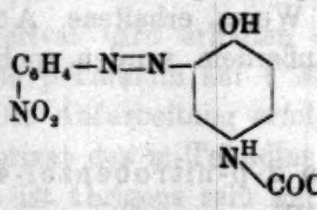
Das isomere Derivat

Phenoldisazo-2-Benzol-4,p-Nitrobenzol,



wurde aus o-Oxyazobenzol und p-Nitrodiazoniumchlorid in alkoholischer Ätzkalilösung erhalten. Aus Nitrobenzol oder Benzol kristallisiert, erhält man es mit einem Schmelzpunkt von 189°, während das Acetylderivat bei 154° schmilzt.

Paranitrobenzol-azo-p-acetylaminophenol,



Man läßt die Diazolösung aus 5,3 g Paranitranilin auf eine Lösung von 5 g p Acetylaminophenol in 20 g Soda und 500 g Wasser einwirken. Das rotbraune Reaktionsprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert und in schönen braunen Nadeln erhalten, die bei 227° schmelzen.

0,1025 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 15° und 728 mm Druck.
0,1032 g Substanz gaben 0,2115 g CO_2 und 0,0399 g H_2O.

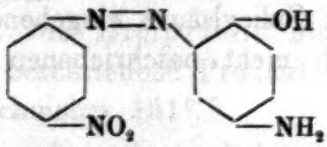
Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2$:	Gefunden:
C = 56,00	55,89 %
H = 4,00	4,32 „
N = 18,66	18,72 „.

Die Verbindung löst sich mit gelboranger Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, durch Verdünnen wird die Lösung

röter. Die konzentrierte alkalische Lösung ist blau, durch Verdünnung geht sie in Rot über.[1])

Durch Erhitzen mit 60 gradiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird die Acetylgruppe abgespalten und das

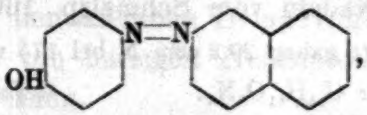
Paranitrobenzolazo-p-aminophenol,



erhalten, das aus Eisessig goldglänzende Kristalle bildet, die bei 211° schmelzen. Die konzentrierte alkalische Lösung ist indigblau und geht beim Verdünnen in Rotviolett über.

Durch Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man salzsaures 1,2,4-Diaminophenol mit seinen charakteristischen Reaktionen, wodurch auch die Konstitution erwiesen ist.

Phenolazo-β-Naphtalin,



wurde erhalten als einziges Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Diazo-β-Naphtalinchlorid auf alkalische Phenollösung.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Nitrobenzol, Tetrachloräthan und Chloroform erhält man schließlich bronzeglänzende Nadeln vom Schmelzp. 240°.

Die Verbindung ist in Natronlauge nahezu unlöslich, ebenso in Alkohol, wenig löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol.

Die Schwefelsäurelösung ist dunkel rot-violett, unterscheidet sich also wesentlich von den Lösungen der bis jetzt beschriebenen Monazoverbindungen der Benzolreihe, die sämtlich gelb sind.

0,1655 g Substanz gaben 16,7 ccm N bei 19° und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{11}ON_3$:	Gefunden:
N = 11,29	11,04 %.

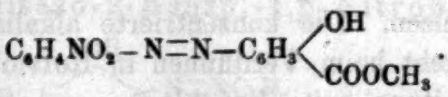
[1]) Ähnliche blaue Alkalisalze liefern auch andere nitrierte Oxyazoverbindungen, siehe z. B. J. Hewitt u. H. V. Mitchell, Chem. News, Juli 1907.

Das Acetylderivat kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in schönen braunen Nadeln, die bei 180° schmelzen.

II. Azoderivate der Salicylsäure.

Wir haben bereits an anderer Stelle[1]) eine Anzahl Monazoverbindungen der Salicylsäure eingehend beschrieben. Es sollen hier die noch nicht beschriebenen Verbindungen angeführt werden.

Nitrobenzolazosalicylsäuremethylester,



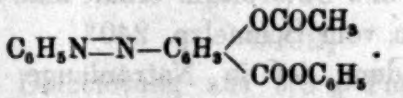
Man erhitzt 2 g p-Nitrobenzolazosalicylsäure, 300 ccm Methylalkohol und 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure ca. 6 bis 8 Stunden lang am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet sich das esterifizierte Produkt in Form langer, seidenglänzender, orange gefärbter Nadeln vom Schmelzp. 166° ab.

0,1642 g Substanz gaben 20,2 ccm N bei 17° und 733 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_5N_3$:	Gefunden:
N = 13,95	13,63 %.

Das Acetylprodukt bildet aus Alkohol orangegelbe Nadeln. Schmelzp. 131°.

Acetyl-Benzol-azo-Salol,[2])



Durch Acetylieren des bereits von Limpricht[3]) beschriebenen Benzol-azo-Salols, dessen Befunde über diesen Körper wir im allgemeinen bestätigen können. Bloß die Angabe, daß bei der Reduktion Salol entstehen soll, ist nicht zutreffend, es bildet sich bei der Aufspaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure Anilin und Amidosalicylsäure.

Das erhaltene Acetylprodukt kristallisiert aus Alkohol in goldglänzenden Nadeln. Schmelzp. 132°.

---

[1]) Eug. Grandmougin und J. R. Guisan, Revue générale des Mat. Colorantes 1908, S. 129; C.-Bl. 1908, II, S. 310.

[2]) In Gemeinschaft mit Herrn Guisan, Dissert, Zürich 1907.

[3]) Ann. Chem. 263, 229.

0,1249 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 16° und 730 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden:
N = 7,70	7,91 %.

Bemerkenswert bleibt die Tatsache, daß es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, beim Salol über die Monazostufe hinauszukommen.

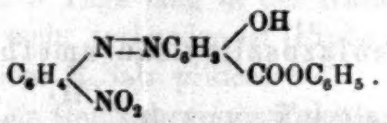
Das seinerzeit von Limpricht als Salicylsäurephenylesterdisazobenzol[1]) beschriebene Produkt erwies sich als Oxyazobenzol vom Schmelzp. 151°.

0,1312 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei 19° und 732 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N = 14,14	14,18 %.

Doch liegt die Schwierigkeit in der Herstellung des Disazoproduktes wohl hauptsächlich darin, daß es nicht gelingt, das Salol in der alkalischen Flüssigkeit in Lösung zu halten, während beim Salicylsäuremethylester z. B. das mit Hilfe des Kalisalzes in ausgezeichneter Weise durchgeführt werden kann, wodurch entgegen den Angaben Limprichts bei der Kuppelung die Bildung von harzigen Nebenprodukten vollkommen vermieden werden kann.

p-Nitrobenzolazosalol,



Durch Einwirkung von disazotiertem p-Nitranilin auf Salol hofften wir leichter die Disazostufe zu erreichen. Dem ist aber nicht so, es wurde bloß das Monazoprodukt erhalten und nebenbei durch Verdrängung der Carboxylgruppe nach erfolgter Verseifung das bereits oben beschriebene Phenoldisazo-p-nitrobenzol. Schmelzp. 278°.

Das p-Nitrobenzolazosalol, das sowohl in ätz- wie in sodaalkalischer Lösung erhalten wurde, kristallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei 165° schmelzen.

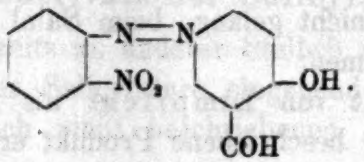
0,0836 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 16° und 734 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{13}N_3O_5$:	Gefunden:
N = 11,57	11,70 %.

[1]) A. a. O.

Das Acetylprodukt bildet aus Alkohol gelbe Nadeln, die bei 155° schmelzen.

o-Nitrobenzolazosalicylaldehyd,



Die Verbindung wurde ähnlich dem Benzolazosalicylaldehyd[1]) durch Kuppeln von diazotiertem o-Nitranilin mit Salicylaldehyd in ätzalkalischer Lösung erhalten.

Man kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig, aus dem man die Verbindung in bräunlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 141° erhält.

0,1503 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 16° und 720 mm Druck.

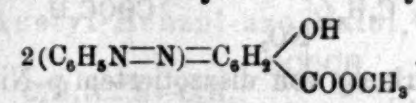
Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_4$:	Gefunden:
N = 15,49	15,52 %.

Das Phenylhydrazon bildet aus Eisessig braune Nadeln. Schmelzp. 192°.

0,1314 g Substanz gaben 22,15 ccm N bei 15° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_5O_3$:	Gefunden:
N = 19,33	19,22 %.

Disbenzolazosalicylsäuremethylester,



Diese Verbindung läßt sich entweder durch Methylieren der früher von uns bereits beschriebenen Disbenzolazosalicylsäure[2]) erhalten oder durch Kuppeln von 2 Mol. Diazoniumchlorid mit Salicylsäuremethylester.

Man verfährt in diesem Falle wie folgt.

7,6 g Gaultheriaöl werden mit der Lösung von 2,8 g KOH in 20 ccm Wasser versetzt und der entstandene Brei des Kalisalzes durch Zugabe weiterer 50 ccm Wasser in Lösung gebracht. Bevor man die aus 9,3 g Anilin auf bekannte Weise hergestellte Diazolösung einwirken läßt, gibt man noch 11,2 g

---

[1]) Cummely, Ann. Chem. 251, 182.

[2]) Grandmougin, Guisan u. Freimann, Ber. 40, 3450 (1907).

KOH hinzu. (Man arbeitet auf diese Weise, um eine Verseifung des Esters möglichst zu vermeiden).

Nach längerem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz des Disbenzolazosalicylsäuremethylesters ab, aus dem die freie Verbindung hergestellt wird.

Man kristallisiert sie aus Alkohol, aus dem man sie in fächerförmig gruppierten braunen Kristallen erhält. Schmelzpunkt 141°.

0,1583 g Substanz gaben 22,1 ccm N bei 14° und 735 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O_3$:	Gefunden:
N = 15,55	15,79 %.

Das Acetylprodukt bildet derbe, gelbrote Nadeln vom Schmelzp. 145°.

Dis-o-toluolazosalicylsäure.

Folgende Proportionen führen zum Ziel: 21,4 g o-Toluidin, gelöst in 60 ccm Salzsäure von 30 % und 120 ccm Wasser wurden mit einer Lösung von 15 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser diazotiert und die so erhaltene Diazolösung unter Eiskühlung gekuppelt mit 13,8 g Salicylsäure, gelöst in 24 g Natronlauge und 300 ccm Wasser.

Man läßt ca. 5 Tage lang in der Kälte stehen, bis keine Diazoverbindung mehr vorhanden ist (Probe ansäuern, filtrieren und mit alkalischem R-Salz prüfen).

Es entsteht ein Gemisch von o-Toluolazosalicylsäure, Dis-o-toluolazosalicylsäure, Dis- und Trisazo-o-toluolphenol, sowie von o-Toluolazoindazol.

Die Aufarbeitung erfolgt am besten durch Abfiltrieren des in der alkalischen Flüssigkeit enthaltenen Niederschlages. In der Mutterlauge findet sich die in Alkali leicht lösliche o-Toluolazosalicylsäure[1]), welche durch Absäuern abgeschieden wird und aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° kristallisiert. Der auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag wird 3 mal mit 1000 ccm Wasser und 100 ccm 23 prozent. Natronlauge ausgekocht und der erhaltene Auszug unter Eiskühlung mit Salzsäure gefällt. Der filtrierte Niederschlag wird dann gewaschen, getrocknet, die eventuell vor-

[1]) Grandmougin u. Guisan, Rev. Gen. Mat. Col. (1908).

handene Monazoverbindung durch wenig Alkohol extrahiert und die zurückbleibende schwerer lösliche Disazoverbindung aus mehr Alkohol umkristallisiert.

Die Disazo-o-toluolazosalicylsäure stellt metallisch glänzende, dunkelviolette Kristalle dar, die scharf bei 170° schmelzen.

0,1089 g Substanz gaben 15 ccm N bei 19° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_4$:	Gefunden:
N = 14,97	15,05 %.

Die Schwefelsäurereaktion ist wie für alle Disazokörper charakteristisch.

In Nitrobenzol und Chloroform löst sich der Körper dunkelrot, in Eisessig rotbraun, in Alkohol und Aceton gelbbraun.

Das in gewohnter Weise hergestellte Acetylprodukt bildet gelbe Kristalle vom Schmelzp. 173°.

0,0905 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 19° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_4N_4$:	Gefunden:
N = 13,46	13,58 %.

Der in Alkali unlösliche Rückstand besteht vorwiegend aus Phenoltrisazo-o-toluol, das mit dem früher beschriebenen aus Phenol identisch ist.

Außerdem konnten noch Phenoldisazo-o-toluol, Schmelzpunkt 116°, und o-Toluolazoindazol nachgewiesen werden.

Der Dis-o-toluolazosalicylsäuremethylester wird durch Methylieren mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Er bildet braungelbe Nadeln, die bei 154° schmelzen.

Dis-m-toluolazosalicylsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung und die Aufarbeitung der Kuppelung erfolgt in ähnlicher Weise wie für das o-Toluolderivat.

Der reine Körper bildet braunolive Nadeln, die bei 210° schmelzen.

0,1677 g Substanz gaben 22,8 ccm N bei 10° und 724 mm Druck.
0,1838 g Substanz gaben 0,4558 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{18}O_3N_4$:	Gefunden:
C = 67,38	67,62 %
H = 4,81	4,95 „
N = 14,97	14,88 „.

Die Acetylverbindung bildet aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 170°.

Bei der Kuppelung bildet sich außerdem das Phenoltrisazo-m-toluol, und zwar in wesentlich besserer Ausbeute, als bei der Darstellung aus Phenol, wo es nur in Spuren erhalten wurde.

Dis-p-toluolazosalicylsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt wie die der oben beschriebenen Isomeren.

Die Dis-p-toluolazosalicylsäure kann aus Nitrobenzol, Chloroform oder Eisessig kristallisiert werden und stellt sich in Form von braunen bis oliven verfilzten Nädelchen dar, die bei 214° schmelzen.

0,1556 g Substanz gaben 21 ccm N bei 18° und 717 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_3$:	Gefunden:
N = 14,97	14,70 %.

Das Acetylderivat bildet, aus Chloroform-Alkohol kristallisiert, rotbraune Tafeln. Schmelzp. 198°.

Bemerkt möchte endlich werden, daß bei allen Darstellungsmethoden der Disazosalicylsäuren ätzalkalisch gearbeitet wurde.

Nach dem D. R. P. 95066 (Cassella & Co.) soll die Kupplung auch in sodaalkalischer Lösung vor sich gehen; nach unseren Erfahrungen entstehen unter diesen Bedingungen neben dem Monazokörper der Salicylsäure durch Abspaltung der Carboxylgruppe hauptsächlich Disazoverbindungen des Phenols, die zwar in ätzalkalischer Lösung sich auch bilden, aber in viel geringerer Menge.

Es ist daher außerordentlich wahrscheinlich, daß die technisch hergestellten Farbstoffe (das Säureanthracenbraun z. B. soll nach diesem Verfahren hergestellt sein) keine einheitlichen Produkte sind, sondern eine Mischung zahlreicher Körper darstellen.

Dieselben Verdrängungserscheinungen beobachtet man auch beim Salicylsäurephenylester (Salol). Hier gelang es nicht, die Disazoverbindung zu fassen, sondern es wurden die Disazophenole erhalten. Noch leichter wird die Carboxylgruppe

in der p-Oxybenzoesäure verdrängt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll.

III. Azoderivate der p-Oxybenzoesäure.

Wie wir vor einiger Zeit gezeigt haben[1]), wird bei der Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die p-Oxybenzoesäure in geringer Menge die Benzolazo-p-Oxybenzoesäure erhalten, außerdem durch Abspaltung der Carboxylgruppe Azoderivate des Phenols, und zwar kann die Substitution bis zum Trisazoderivat gehen. Das Phenol-2,4,6-Trisazobenzol haben Limpricht und Fitze[2]) tatsächlich in Händen gehabt, aber nicht erkannt, da ihre Analyse auf ein Oxyazobenzol hinwies.

Es wurde beim weiteren Studium der Einwirkung von Diazoverbindungen auf die p-Oxybenzoesäure folgende Gesetzmäßigkeit erkannt. Läßt man gleich molekulare Mengen p-Oxybenzoesäure und Diazoverbindung aufeinander einwirken, so entstehen neben wenig p-Oxybenzoesäureazokörper hauptsächlich Azoverbindungen des Phenols, und zwar sowohl in ätz-, als auch in sodaalkalischer Lösung. Während bei Gegenwart von Ätzalkalien auch der Trisazokörper des Phenols sich bildet, wurde die Bildung dieses Körpers beim Kuppeln in sodaalkalischer Lösung niemals beobachtet.

Benzolazo-p-Oxybenzoesäure.

Zur Ergänzung unserer früheren Mitteilung sei erwähnt, daß die Benzolazo-p-Oxybenzoesäure auch in geringer Menge beim Kuppeln in ätzalkalischer Lösung entsteht. Hauptprodukt der Reaktion ist Phenoldisazobenzol neben etwas Phenoltrisazobenzol, das die früher beschriebenen Eigenschaften aufweist.

Die Benzolazo-p-Oxybenzoesäure löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe; auch in Sodalösung und verdünnter Natronlauge ist sie beim Erwärmen leicht löslich und bleibt beim Erkalten vollkommen gelöst. (Die Monazoverbindungen des Phenols fallen beim Erkalten der Sodalauge aus.) In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich gelb; die Lösung bleibt auch gelb nach dem Verdünnen.

Das Acetylprodukt kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 205°.

Der früher angegebene Schmelzpunkt 198°—199° ist versehentlich zu tief gefunden worden.

0,1772 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 16° und 717 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:
N = 9,86	10,06 %.

[1]) Grandmougin u. Freimann, Ber. 40, 3453 (1907).
[2]) Ann. Chem. 263, 236 (1884).

Der Äthylester wurde erhalten durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure und bildet orangegefärbte Kristalle, die bei 103°—105° schmelzen.

Der Körper ist bereits auf andere Weise erhalten worden.[1]) Am einfachsten stellt man ihn, wie wir weiter unten sehen werden, durch Kuppeln von Diazoniumchlorid mit p-Oxybenzoesäureäthylester dar.

o-Toluolazo-p-Oxybenzoesäure.

Wird erhalten durch Kuppelung von Diazotoluolchlorid mit p-Oxybenzoesäure in ätzalkalischer Lösung neben Phenoldisazo-o-Toluol (Schmelzp. 116°) und o-Toluolazoindazol (Schmelzpunkt 212°).[2]) Bei der Sodakuppelung bildet sich o-Toluolazo-p-Oxybenzoesäure, Toluolazophenol und Phenoldisazo-o-toluol, deren Trennung sehr glatt vor sich geht.

Die Toluolazo-p-Oxybenzoesäure bildet aus Benzol oder Alkohol schön orangegelbe Kristallnadeln vom Schmelzp. 223°.

0,1022 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 17° und 731 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 10,94	11,29 %.

p-Toluolazo-p-Oxybenzoesäure.

Man arbeitet wie für o-Toluidin und benutzt die leichte Löslichkeit der p-Toluolazo-p-Oxybenzoesäure in Soda bezw. verdünnter Natronlauge, um sie von dem gleichzeitig gebildeten Phenoldisazo-p-toluol und Phenoltrisazo-p-toluol zu trennen.

Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 236°.

0,0908 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 16° und 734 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 10,94	10,93 %.

Das in bekannter Weise durch Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltene Acetyl-

---

[1]) K. Auwers u. H. Röhrig, Ber. 30, 993 (1897).

[2]) Bamberger, Ann. Chem. 305, 341 (1899).

Das Iz-3-o-Toluolazoindazol besitzt die a. a. O. angegebenen Eigenschaften. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett. Zur weiteren Charakterisierung wurden noch hergestellt das Acetiz-3-o-Toluolazoindazol, goldgelbe Kristallnadeln vom Schmelzp. 163°.

0,1381 g Substanz gaben 25,8 ccm N bei 19° und 717 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}ON_4$:	Gefunden:
N = 20,14	20,23 %.

Benzoyliz-3-o-Toluolazindazol: Aus Chloroform-Alkohol hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 179,5°.

0,1205 g Substanz gaben 18 ccm N bei 19° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{16}ON_4$:	Gefunden:
N = 16,47	16,25 %.

produkt bildet aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 205°.

Azoderivate des p-Oxybenzoesäureäthylesters.

Es schien uns interessant, auch den Ester der p-Oxybenzoesäure zu Versuchen herbeizuziehen. Es zeigte sich hierbei, daß sich derselbe, wie zu erwarten war, verschieden verhält wie die freie Säure, da die Carboxylgruppe schwerer abgespalten wird. Wir hofften auch durch Einwirkung zweier Moleküle einer Diazoverbindung 2 Azogruppen in Orthostellung zum Hydroxylradikal einzuführen.

Das Experiment ergab aber andere Befunde.

Zunächst zeigte sich, daß die Kuppelung mit p-oxybenzoesaurem Äthyl in ätzalkalischer Lösung nicht in normaler Weise vor sich geht und definierte Produkte ließen sich hierbei nicht isolieren.

Dagegen geht die Kuppelung sehr glatt vor sich in sodaalkalischer Lösung. Man erhält dann mit 1 Mol. einer Diazoverbindung leicht und glatt die Monazoverbindungen des p-Oxybenzoesäureäthylesters. Durch Verseifen können dieselben in die Derivate der freien p-Oxybenzoesäure übergeführt werden, und ist dies wohl der bequemste Weg zu ihrer Herstellung. Läßt man aber 2 Mol. einer Diazoverbindung einwirken, so findet Abspaltung der Carbäthoxylgruppe statt, und es entstehen vorwiegend Phenoldisazoverbindungen.

Benzolazo-p-Oxybenzoesäureäthylester.

Man arbeitet zweckmäßig wie folgt:

4,7 g Anilin, gelöst in 15 ccm Salzsäure von 30% und 30 ccm Wasser, werden diazotiert mit 3,7 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser. Diese Diazolösung kuppelt man in der Kälte mit der Lösung von 8,3 g p-oxybenzoesaurem Äthyl in 30 g calcinierter Soda und 200 ccm Wasser. Um den Ester in Lösung zu bringen, muß man die Sodalauge erhitzen, dann aber nicht lange stehen lassen, weil sich der Ester sonst wieder abscheidet.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ entgegen früheren Angaben[1]) und das aus Eisessig oder Alkohol umkristallisierte Produkt bildet orangegefärbte Kristalle vom Schmelzp. 103° bis 105°, die mit dem auf anderem Wege erhaltenen Produkt vollkommen übereinstimmen.

0,2709 g Substanz gaben 25 ccm N bei 21° und 725 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 10,37	10,00%.

[1]) K. Auwers u. H. Röhrig, Ber. 30, 993 (1897).

Der Körper ist in kalter Sodalauge unlöslich, während die freie Säure auch in der Kälte gelöst bleibt. Beim Verseifen erhält man die früher beschriebene, durch direkte Kupplung dargestellte Benzolazo-p-Oxybenzoesäure. Man übergießt zu diesem Zweck die Substanz mit etwas Alkohol und kocht einige Zeit mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Erkalten säuert man an, filtriert, wäscht und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um. Schmelzp. 220°.

Das auf bekannte Weise hergestellte Benzolazo-p-Oxybenzoesäure-Äthylesteracetat bildet aus Chloroform-Alkohol gelborange Nadeln, die bei 137° schmelzen.

0,0873 g Substanz gaben 7,6 ccm N bei 24° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
N = 8,97	9,23 %.

o-Toluolazo-p-Oxybenzoesäureäthylester.

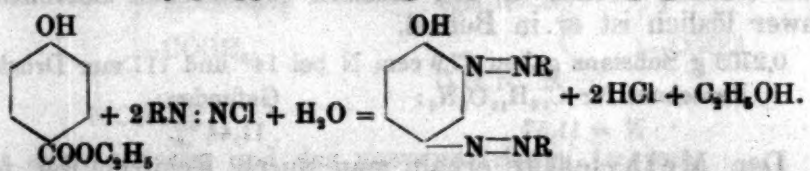
Man erhält diesen Körper in geringer Ausbeute bei der Einwirkung von o-Diazotoluolchlorid auf p-oxybenzoesaures Äthyl in sodaalkalischer Lösung.

Es schmilzt wie das benzolazo-p-oxybenzoesaure Äthyl bei 105°.

0,1401 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 21° und 715 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 9,86	10,30 %.

Das Produkt gibt mit konzentrierter Schwefelsäure Monazoreaktion, und wird durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in o-Toluolazo-p-Oxybenzoesäure, Schmelzp. 223°, übergeführt. Das Hauptprodukt der Reaktion ist das Phenoldisazo-toluol, das bei 150° schmilzt und das durch Verdrängung der Carbäthoxylgruppe laut folgender Gleichung gebildet wird:



Das so erhaltene Phenoldisazo-o-toluol schmilzt, aus Chloroform-Alkohol kristallisiert, bei 150° und ist dem früher beschriebenen bei 116° schmelzenden äußerst ähnlich. Die Acetylverbindung bildet orangegefärbte Nadeln. Schmelzp. 98°.

Ob man sich die beiden Modifikationen infolge von Dimorphismus, Stereoisomerie usw. erklären soll, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Versuche, die eine Modifikation in die andere überzuführen, z. B. durch Impfen, gelangen nicht.

Auch wiederholte Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln ergab stets die unveränderten Schmelzpunkte.

Die Azoverbindungen des p-Oxybenzoesäureäthylesters

geben bei der Reduktion Ester der m-Amido-p-Oxybenzoesäure.

Wir haben diese Reduktion an dem nach dem D.R.P. 111932[1]) hergestellten p-Sulfonbenzolazo-p-Oxybenzoesäureäthylester durchgeführt unter Benutzung von Hydrosulfit als Reduktionsmittel.[2]) Die Reduktion ging außerordentlich glatt vor sich. Nach der Entfärbung schüttelt man mit Essigester aus und trennt die ätherische Schicht von der wäßrigen. Beim Versetzen der letzteren mit Salzsäure kristallisiert die Sulfanilsäure aus. Beim Verdampfen der Essigätherlösung bleibt der Äthylester der Amido-p-Oxybenzoesäure zurück und kann durch Destillation gereinigt werden. Er schmilzt dann bei 84°, stellt also die tiefer schmelzende Modifikation des von Einhorn[3]) beschriebenen dimorphen Äthylesters dar. Mit Eisenchlorid färbt sich die Verbindung grün.

IV. Azoderivate der m-Oxybenzoesäure.

Durch direkte Kuppelung scheint bis jetzt nur das Benzolmonazoderivat hergestellt worden zu sein.[4]) Am zweckmäßigsten kuppelt man hier wieder in Soda und nicht in Ätzalkali, da viel reinere Produkte erhalten werden.

Zur Reinigung kristallisiert man die Benzolazo-m-Oxybenzoesäure aus verdünntem Methylalkohol um und erhält dann gelbbraune Kristalle, die bei 221° schmelzen (ältere Angabe 213°).

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist etwas dunkler, als die der bis jetzt beschriebenen Monazoverbindungen. In Natron- und Sodalauge ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in den meisten organischen Solventien. Schwer löslich ist er in Benzol.

0,2705 g Substanz gaben 27,9 ccm N bei 14° und 717 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 11,57	11,44 %.

Den Methylester erhält man durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig oder Methylalkohol erhält man braune Nadeln vom Schmelzp. 78°—79°.

0,2663 g Substanz gaben 27,2 ccm N bei 20° und 720 mm Druck.

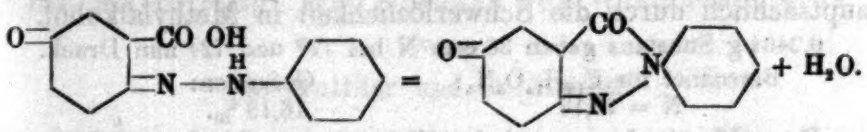
Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 10,94	11,05 %.

---

[1]) Fr. Bayer u. Co.
[2]) Grandmougin, dies. Journ. [2] 76, 124 (1907).
[3]) Ann. Chem. 311, 47 (1900).
[4]) Limpricht, Ann. Chem. 263, 224 (1884).

Beim Acetylieren verhält sich die Benzolazo-m-Oxybenzoesäure ganz eigenartig. Erhitzt man sie mit dem gleichen Gewicht entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit sehr rasch intensiv rotviolett, und beim Abkühlen kristallisieren schwarzblaue derbe Nadeln aus, die sich mit rein violetter Farbe in Eisessig und Chloroform lösen. Der Körper kann durch Reduktion in den farblosen Leukokörper übergeführt werden, der durch Oxydation wieder den Farbstoff regeneriert.

Sehr wahrscheinlich findet zwischen der orthoständigen Azo- und Carboxylgruppe Ringschluß statt, vielleicht im Sinne folgender Gleichung:

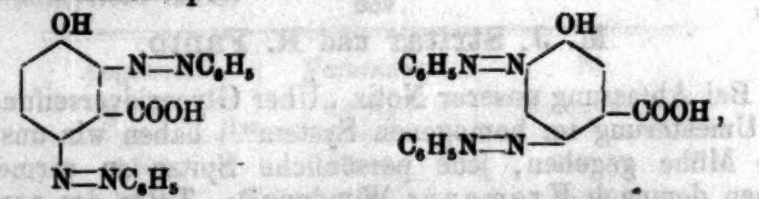


Ähnliche Ringschlüsse sind auch schon in anderen ähnlichen Fällen beobachtet worden.[1]) Außerdem würde dafür die Tatsache sprechen, daß der Methylester diese Reaktion nicht zeigt, sondern sich normal acetyliert, woraus wohl folgt, daß die Carboxylgruppe an der Reaktion teilnimmt.

Doch muß diese Reaktion noch eingehender studiert werden.

m-Oxybenzoesäuredisazobenzol.

Die m-Oxybenzoesäure verhält sich beim Kuppeln mit 2 Mol. Diazoniumchlorid wie das Resorcin, es bilden sich zwei isomere Disazokörper:



das symmetrische und das unsymmetrische Derivat.

Man verfährt z. B. wie folgt: Zur Lösung von 6,9 g m-Oxybenzoesäure in 30 g calcinierter Soda und 150 ccm Wasser gibt man die aus 9,3 g Anilin hergestellte Diazolösung hinzu.

Nach beendigter Kuppelung wird angesäuert, filtriert und getrocknet. Man trennt dann am besten durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig oder Methylalkohol.

Das α-m-Oxybenzoesäuredisazobenzol bildet, aus Eisessig kristallisiert, braune Nadeln, die sich leicht in den

[1]) Freundler, Comp. rend. 142, 1153 (1906).

organischen Solventien, insbesondere in Methylalkohol, auflösen. Soda und Natronlauge lösen ebenfalls leicht auf. Mit Schwefelsäure entsteht die orangegelbe Lösung der Disazokörper, welche beim Verdünnen rotviolett wird. Schmelzpunkt 222°—223°.

0,1707 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 16° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2N_4$:	Gefunden:
N = 16,18	15,86 %.

Beim Acetylieren tritt Farbstoffbildung ein und die Lösung färbt sich intensiv rotviolett.

Das β-m-Oxybenzoesäuredisazobenzol schmilzt bei 226°—227° und unterscheidet sich vor der α-Modifikation hauptsächlich durch die Schwerlöslichkeit in Methylalkohol.

0,2464 g Substanz gaben 36 ccm N bei 17° und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2N_4$:	Gefunden:
N = 16,18	16,18 %.

Der Methylester kristallisiert aus Methylalkohol in broncegelben, verfilzten Nadeln, die bei 183° schmelzen und in Soda und Natronlauge schwer löslich sind.

Beim Acetylieren tritt nur geringe Farbstoffbildung ein, was die β-Modifikation wesentlich von dem α-Derivat unterscheidet.

Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

Zu R. Kremanns „Bemerkungen";

von

M. J. Stritar und R. Fanto.

Bei Abfassung unserer Notiz „Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System"[1]) haben wir uns redliche Mühe gegeben, jede persönliche Spitze zu vermeiden, können demnach Kremanns Wendung[2]): „Trotz des von den Herren Stritar und Fanto angeschlagenen Tones" ebensowenig als zutreffend wie dessen Schlußsatz: „über Wert und Zweck der letzten Veröffentlichung...." als sachlich anerkennen.

Wessen Ton etwa der gemäßigtere ist und welchen Wert oder Zweck unsere Mitteilung besitzt, wird der aufmerksame und sachkundige Leser auch ohne Kremanns Aufforderung leicht ermessen; daß durch seine Argumente unser Standpunkt keineswegs erschüttert worden ist, glauben wir wohl nicht besonders versichern zu müssen.

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 35 (1908). [2]) Daselbst [2] 78, 364 (1908).

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.

Über das Atomgewicht des Wismuts;

von

A. Gutbier.

III. Mitteilung: Die Analyse des Wismutbromids;

von

A. Gutbier und H. Mehler.

Mit L. Birckenbach[1]) habe ich kürzlich mitgeteilt, daß die Synthese von Wismutoxyd im Mittel aus zehn Versuchen für das Atomgewicht des Wismuts die Zahl 208,0 ergeben hat. Da dieser Wert mit dem von A. Classen[2]) gefundenen nicht übereinstimmte, habe ich weiter Untersuchungen angestellt und zunächst mit H. Mehler[3]) das Wismutbromid analysiert.

Bisher ist nur ein einziges Mal ein Wismuthalogenid zur Atomgewichtsbestimmung benutzt worden: Dumas[4]) teilte im Jahre 1859 mit, daß er Wismutchlorid mit folgenden Resultaten analysiert habe:

Angewandt g $BiCl_3$	Verbraucht g Ag	Bi Atomgewicht
3,506	3,545	213,93
1,149	1,168	212,2
1,5965	1,162	211,0
2,1767	2,225	210,47
3,0810	3,144	211,0
2,4158	2,470	210,39
1,7107	1,752	209,88
3,5230	3,605	210,08
5,2418	5,361	210,07

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 457 (1908). [2]) Ber. 23, 938 (1890).

[3]) Vgl. H. Mehler, Über das Atomgewicht des Wismuts. In.-Diss. Erlangen 1905. Betreffs aller Einzelheiten wird auf diese Arbeit verwiesen.

[4]) Ann. Chim. [3] 55, 176 (1859).

Von diesen neun Resultaten akzeptierte Dumas allerdings nur die beiden letzten, zu denen er die reinsten Fraktionen von Wismutchlorid angewandt hatte, und stellte für das Atomgewicht des Elements die Zahl 210 auf.

R. Schneider[1]) und A. Classen[2]) haben schon die Vermutung ausgesprochen, daß Dumas kein reines, sondern oxychloridhaltiges Wismutchlorid analysiert habe. Dieser Vermutung können wir uns voll und ganz anschließen, da eigene Versuche uns gelehrt haben, daß ein reines Wismuthalogenid nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln, aber nicht nach Dumas darstellbar ist. Zu Zeiten von Dumas waren Arbeiten, die man heute, Dank den klassischen Untersuchungen von Richards, relativ leicht bewältigen kann, eben einfach unausführbar.

Später hat R. Schneider[3]) die Verwendung von Wismutjodid zur Atomgewichtsbestimmung empfohlen. L. Birckenbach[4]) hat sich auf meine Veranlassung hin sehr eingehend mit diesem Produkte beschäftigt und nachgewiesen, daß es sich weder nach den Verfahren von Rammelsberg[5]) und Arppe[6]), noch nach den von Heintz[7]), Muir[8]) und Schneider[9]) in dem gewünschten Grade der Reinheit oder von konstanter Zusammensetzung erhalten läßt; erst vor ganz kurzer Zeit, als meine Untersuchungen über das Atomgewicht des Wismuts bereits abgeschlossen waren, hat L. Birckenbach[10]) das Jodid auf einem ganz neuen, interessanten Wege rein dargestellt.

Aus verschiedenen Gründen[11]) entschlossen wir uns, das Wismutbromid zu analysieren.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 240 (1884). [2]) A. a. O.
[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 461 (1894).
[4]) Vergl. dessen Inaug.-Diss., Erlangen 1905.
[5]) Pogg. Ann. **48**, 166 (1839). [6]) Daselbst **64**, 248 (1845).
[7]) Pogg. Ann. **63**, 75 (1844).
[8]) J. Chem. Soc. **33**, 201 (1878); **39**, 83 (1881); **53**, 137 (1888).
[9]) Pogg. Ann. **99**, 470 (1856); dies. Journ. [2] **50**, 463 (1894).
[10]) Ber. **40**, 1404 (1907).
[11]) Ausschlaggebend für die Wahl des Bromids war u. a. die Möglichkeit, zur Darstellung der Analysensubstanz den von Th. W. Richards konstruierten, praktischen Apparat verwenden zu können.

Die zu der vorliegenden Untersuchung benötigten Reagentien wurden auf folgenden Wegen gereinigt:

Salpetersäure gewannen wir durch mehrmalige, fraktionierte Destillation von roter, rauchender Salpetersäure, die E. Merck-Darmstadt geliefert hatte, aus Platinretorten. Der Mittellauf wurde weiter destilliert, bis sich eine Probe nach dem Verdünnen mit reinstem Wasser als frei von Chlor und Eisen erwies. Kurz vor dem Gebrauche wurde die Säure noch einmal fraktioniert destilliert und mit reinstem Wasser bis zu dem gewünschten spez. Gew. verdünnt.

Das Wasser wurde durch fraktionierte Destillation des vom Laboratorium gelieferten destillierten Wassers, das man etwa eine Woche lang über reinstem Kalk hatte stehen lassen, aus einer Platinretorte gewonnen, dann ein zweites Mal mit Kaliumpermanganat und endlich kurz vor dem Gebrauche nochmals fraktioniert destilliert. Als Kühlrohr diente eine Röhre aus reinem Zinn. Das verwendete Wasser erwies sich als sehr rein.

Zur Reindarstellung von Brom wurde das reinste Handelsprodukt[1]) in einer konzentrierten Lösung von Calciumbromid, das man nach den bekannten Methoden[2]) aus einem Teile des Broms mit Hilfe von reinstem Kalk[3]) und Ammoniak dargestellt hatte, gelöst; man ließ die Lösung einige Zeit lang stehen, fällte dann das Brom durch viel Wasser aus, trennte es von der Lösung und trocknete es durch längeres Stehenlassen über geschmolzenem Calciumbromid. Das so gereinigte Brom wurde der Destillation unterworfen, zu der folgender Apparat diente (Fig. 1, s. S. 412). Durch das Rohr *A*, das in den Tubus der Retorte *B* gasdicht eingeschliffen ist und bis in die Mitte der Retorte reicht, tritt ein langsamer Strom von Kohlendioxyd ein, das aus ausgekochtem Marmor und reinster Salzsäure bereitet, durch Natriumbicarbonatlösung gewaschen und durch konzentrierte Schwefelsäure und sorgfältig gereinigtes Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Nachdem die Luft aus dem vorher gereinigten und getrockneten Apparate

[1]) Von E. Merck-Darmstadt bezogen.

[2]) Vgl. z. B. G. P. Baxter, Z. anorg. Chem. 50, 389 (1906).

[3]) Ein ausgezeichnet reines Präparat von halogenfreiem Kalk lieferte uns C. A. F. Kahlbaum-Berlin.

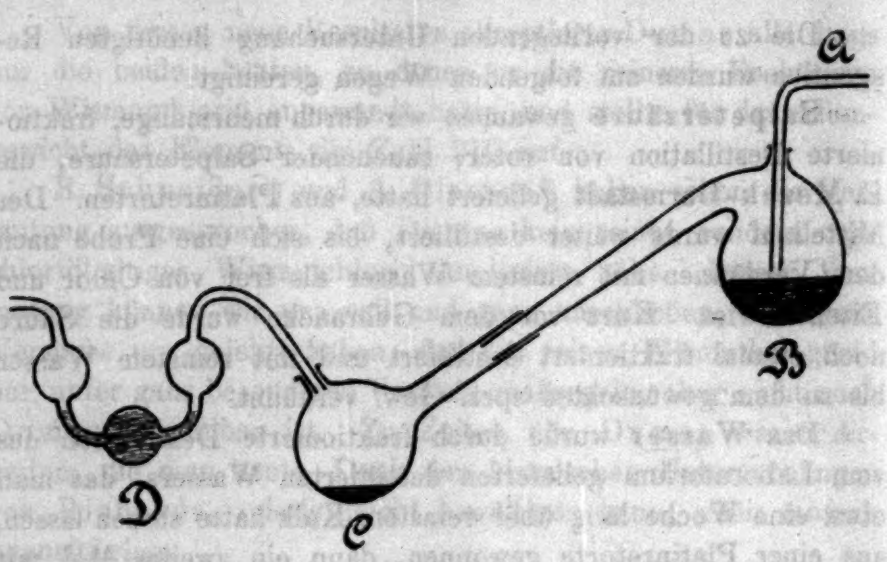


Fig. 1.

vollkommen verdrängt ist, wird das, wie oben beschrieben, vorläufig gereinigte Brom durch den Tubus rasch eingefüllt und im Kohlendioxydstrome der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des Broms sammelt sich in der an die Retorte *B* gasdicht angeschliffenen Vorlage *C*, die man mit Eis kühlt, an, während das Kohlendioxyd — und mit diesem auch eine ansehnliche Menge von Brom — durch den in den Tubus der Vorlage eingeschliffenen, mit destillierter Schwefelsäure beschickten Dreikugelapparat *D* entweicht. Das in der Vorlage aufgefangene Brom wurde unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln nochmals destilliert und dann bis zum Gebrauche in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Kappenflasche aufbewahrt.

Das Silber endlich erhielten wir, indem wir das von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt bezogene Material nach dem bekannten Verfahren von Stas reinigten. Das elektrolytisch abgeschiedene Metall wurde in reinster Salpetersäure gelöst, worauf man die filtrierte Lösung mit so viel reinstem, durch Erhitzen von konzentriertem Ammoniakwasser und Auffangen der mittleren Fraktion des entweichenden Gases in unserem Wasser gewonnenen, wäßrigen Ammoniak versetzte, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen war. Die klare Flüssigkeit wurde nun mit etwas ammoniakalischer Kupferoxydlösung und mit reinstem, frisch

bereiteten Ammoniumsulfit in geringem Überschusse versetzt und dann längere Zeit mäßig erwärmt. Wir wuschen das so in feinverteilter Form abgeschiedene Silber nach einander mit Ammoniumsulfitlösung, Ammoniak und Wasser, glühten es, nach dem Trocknen, im Vakuum und bewahrten es schließlich bis zur Verwendung im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd auf.

Zur Darstellung der Analysensubstanz gelangten wiederum mehrere Wismutsorten zur Anwendung, und zwar die in der zweiten Mitteilung[1]) bereits beschriebenen Metallsorten I (nach dem Verfahren von R. Schneider[2]) dargestellt), II (unter Anlehnung an die von A. Classen[3]) ausgearbeitete Methode gewonnen) und III (Originalpräparat, von A. Classen gütigst überlassen). Außerdem verwandten wir zu dieser Bestimmungsreihe noch eine Wismutsorte IV, deren im folgenden kurz beschriebene Herstellungsart sich von der aller übrigen hauptsächlich durch die Vorreinigung unterscheidet.

Wismutsorte IV. Man löste käufliches Wismut[4]) in Salpetersäure, fällte aus der klaren Lösung durch viel Wasser basisches Nitrat, wusch dieses äußerst sorgfältig aus und brachte es mit Salpetersäure in Lösung, um es abermals durch Wasser abzuscheiden. Eine konzentrierte Lösung dieses doppelt gefällten basischen Nitrats in Salpetersäure wurde hierauf mit einer konzentrierten Lösung von reinster, mehrfach umkristallisierter Oxalsäure[5]) im Überschusse und nach gehöriger Durchmischung der erhaltenen Flüssigkeit mit einer großen Menge von Wasser versetzt. Das abgeschiedene Wismutoxalat wurde bis zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen unter einer Decke von reinstem Kienruß im Porzellantiegel geglüht. Nachdem man den erhaltenen Regulus unter reinstem, silberfreien Cyankalium

---

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 457 (1908).
[2]) Daselbst [2] 50, 461 (1894). [3]) A. a. O.
[4]) Präparat von Dr. Th. Schuchardt-Görlitz.
[5]) Das ursprüngliche Präparat wurde im Zustande hervorragender Reinheit von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen.

mehrmals umgeschmolzen, gereinigt und poliert hatte, löste man ihn in Salpetersäure auf. Die klare Lösung wurde in einer Platinschale stark eingedampft, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, die durch Salpetersäure sofort wieder aufgenommen wurde, versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Als Stromquelle dienten Akkumulatoren, als Anode die erwähnte Platinschale und als Kathode eine runde, uhrglasförmige Platinscheibe.[1]) Die weitere Behandlung des ausgeschiedenen Metalls erfolgte in der bei Wismutsorte II beschriebenen Weise[2]), nur sahen wir von einer Umschmelzung des reinen Wismuts unter Cyankalium ab, da diese Operation die Darstellung des Bromids erschwert.

Die sehr eingehenden Vorversuche[3]) lehrten zunächst, daß sich Wismutbromid durch Erhitzen des Metalls im Bromdampfe leicht darstellen[4]) und von konstanter Zusammensetzung[5]) erhalten läßt. Eine unter Funkensprühen vor sich gehende Vereinigung der beiden Elemente in der Hitze, wie sie R. Weber[6]) beobachtet hat, oder eine Verunreinigung des Tribromids durch das dunkelgraue, von R. Weber[7]) entdeckte und von P. Muir[8]) später wieder beobachtete Wismutdibromid konnte unter den von uns gewählten Bedingungen niemals auftreten. Wir bedienten uns sowohl bei den Vorversuchen[9]), als auch später bei der definitiven Rein-

---

[1]) Betr. der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen vergl. A. Gutbier, L. Birckenbach u. R. Bünz, Sitzungsber. der phys.-med. Soz. zu Erlangen 39, 172 (1907).

[2]) Dies. Journ. [2] 77, 463 (1908).

[3]) Vgl. H. Mehler, a. a. O. — Als Material zu den Vorversuchen diente wiederum das früher, dies. Journ. [2] 77, 460 (1908), Anm. 1, beschriebene Präparat.

[4]) Betr. älterer Versuche zur Darstellung des Bromids vgl. Serullas, Ann. Chim. 38, 323 (1828), R. Weber, Pogg. Ann. 107, 600 (1859), Nicklès, Compt. rend. 48, 837 (1859), P. Muir, J. Chem. Soc. 29, 145 (1876) u. Victor Meyer, Ann. Chem. 264, 122 (1891).

[5]) Das bei diesen Vorversuchen erhaltene Bromid enthielt 53,51 bzw. 53,57 % Brom.

[6]) A. a. O. [7]) A. a. O. [8]) A. a. O.

[9]) Der zu diesen Vorversuchen dienende, in der Dissertation von H. Mehler näher beschriebene Apparat unterscheidet sich von dem zur

darstellung des Analysenmaterials eines mit reinem Stickstoff verdünnten Bromstromes, der im Überschusse auf das fein zerriebene, erhitzte Wismut einwirkte. In dem Maße, in dem der mit Bromdampf gesättigte Stickstoffstrom auf das in einem Schiffchen erhitzte fein zerriebene Metall einwirkt, bildet sich Wismutbromid, das sich verflüchtigt und z. T. sofort als hellgelbes Pulver kondensiert, z. T. sich in der Röhre in Gestalt rotgelber Tröpfchen ablagert, die bald zu einer gelben kristallinischen Masse erstarren.

Reines Wismuttribromid ist eine zitronengelb gefärbte, strahlig kristallinische Masse, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und durch Wasser sofort unter Abscheidung eines weißen Pulvers[1]) zersetzt wird. Es schmilzt bei einer 200° übersteigenden Temperatur[2]) zu einer dunkelrot gefärbten Flüssigkeit, die bei etwa 450° zu sieden[3]) beginnt und beim Erkalten wiederum kristallinisch erstarrt. Der Dampf der Verbindung ist, wie schon Victor Meyer[4]) angibt, tiefrot gefärbt.

Als Lösungsmittel für das Wismutbromid konnte nur verdünnte Salpetersäure in Frage kommen, aber ihre Anwendung konnte zwei Übelstände mit sich bringen, mit deren Beseitigung die geplante Atomgewichtsbestimmung steht und fällt. Die Säure mußte genügend konzentriert sein, um die Bildung und Mitausfällung basischer Salze zu verhindern, andererseits durfte sie nicht zu stark sein, damit der bei der Auflösung des Bromids entstehende Bromwasserstoff nicht

---

definitiven Reindarstellung des Analysenmaterials verwendeten durch große Einfachheit. Er hat sich, besonders nachdem er noch etwas modifiziert worden ist, auch bei anderen präparativen Arbeiten recht gut bewährt, und soll in der neuen Form später einmal beschrieben werden.

[1]) Dieses erwies sich bei einer neuerdings ausgeführten Analyse als Wismutoxybromid, BiOBr. (Berechnet 68,5 % Bi, gefunden 68,72 %). Vergl. hierzu P. Muir, a. a. O., de Schulten, Bull. soc. chim. [3] 23, 157 (1900) und besonders W. Herz, Z. anorg. Chem. 36, 346 (1903).

[2]) Vergl. hierzu Serullas, a. a. O., Mac Ivor, Chem. N. 30, 190 (1874), P. Muir, a. a. O., und R. Weber, a. a. O.

[3]) Vgl. hierzu Victor Meyer, a. a. O., Carnelley u. Williams, J. Chem. Soc. 33, 281 (1878) u. Anschütz u. Weyer, Ann. Chem. 261, 297 (1891).

[4]) A. a. O.

etwa oxydiert würde.[1]) Das Ergebnis einer außerordentlich großen Zahl diesbezüglicher Versuche war die Erkenntnis, daß doppelt normale Salpetersäure am besten geeignet ist, diese beiden Übelstände auszuschalten.[2]) Nachdem noch durch qualitative und quantitative Versuche[3]) nachgewiesen worden war, daß man unter den von uns gewählten Bedingungen wismutfreies Silberbromid erhält, konnte die Atomgewichtsbestimmung ausgeführt werden.

Für die endgültigen Bestimmungen wurde das Analysenmaterial aus den oben erwähnten vier Wismutsorten in dem von Th. W. Richards konstruierten, von ihm und seinen Mitarbeitern öfters beschriebenen[4]) Apparate dargestellt. Dieser Apparat gestattet bekanntlich, hygroskopische Substanzen rein herzustellen und mit vollkommener Sicherheit zur Wägung zu bringen, ohne daß das Präparat mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Wir hielten uns genau an die von Th. W. Richards vorgeschriebene Arbeitsweise[5]), und gewannen aus den verschiedenen Wismutsorten vier Sorten von Wismutbromid, deren Nummerierung der des metallischen Wismuts entspricht.

Der Analysengang gestaltete sich folgendermaßen:

---

[1]) Da der Bromgehalt des Wismutbromids sich zu 53,559 % für Bi = 208,0 und zu 53,440 % für Bi = 209,0 berechnet, würde im ersteren Falle das Atomgewicht zu niedrig, im zweiten zu hoch gefunden werden.

[2]) Löst man z. B. auch Kaliumbromid in doppeltnormaler Salpetersäure, so ist weder durch Schwefelkohlenstoff, bzw. Chloroform, noch durch Stärkelösung freies Brom nachweisbar; andererseits löst sich Wismutbromid leicht und vollständig in Salpetersäure von der angegebenen Konzentration, und daß auch beim Versetzen dieser Lösung mit Silbernitrat unter den von uns eingehaltenen Bedingungen keine Spur von basischem Salze mit ausgefällt wird, zeigten spezielle quantitative Versuche, die in der Dissertation von H. Mehler beschrieben worden sind.

[3]) Vergl. H. Mehler, a. a. O.

[4]) Vgl. z. B. Z. anorg. Chem. 16, 372 (1898).

[5]) Wir können hier von einer Reproduktion des Apparats und von einer ausführlichen Schilderung unserer Arbeitsmethode absehen, umsomehr, als wir uns streng an die Vorschriften von Richards hielten und H. Mehler in seiner Dissertation eine genaue Schilderung des Apparats und unserer Arbeitsweise bereits gegeben hat.

Wenn nach mehrmaligem Erhitzen des Bromids im trockenen Bromwasserstoff-Stickstoffstrome Gewichtskonstanz[1]) eingetreten war, wurde das Wismutbromid schnell aus dem Schiffchen in den gleich zu beschreibenden, trocknen Apparat gebracht, in dem es in der weiter unten angegebenen Weise sofort weiter behandelt wurde. Das Schiffchen wurde mit den in ihm hängen gebliebenen geringen Spuren des Bromids in den Richardsschen Apparat zurückgebracht und nochmals im Bromwasserstoff-Stickstoffstrome auf Gewichtskonstanz erhitzt. Die Differenz aus der ersten und dieser zweiten Schlußwägung ergab das Gewicht des angewandten Wismutbromids. Ein anderes Verfahren, z. B. die quantitative Ausspülung des Schiffchens, wäre nicht ausführbar gewesen.

Zur Fällung des Silberbromids diente ein sehr weithalsiger Erlenmeyer-Kolben (Fig. 2) von 1 Liter Inhalt. In den Hals ist ein Tropftrichter eingeschliffen, dessen Ausflußrohr in $^1/_3$ Höhe des Kolbens endigt, und oben ist am Kolben ein seitlicher Tubus angebracht, in den eine Péligot-Röhre eingeschliffen ist; letztere ist mit doppelt normaler, mit etwas Silbernitratlösung versetzter Salpetersäure angefüllt.

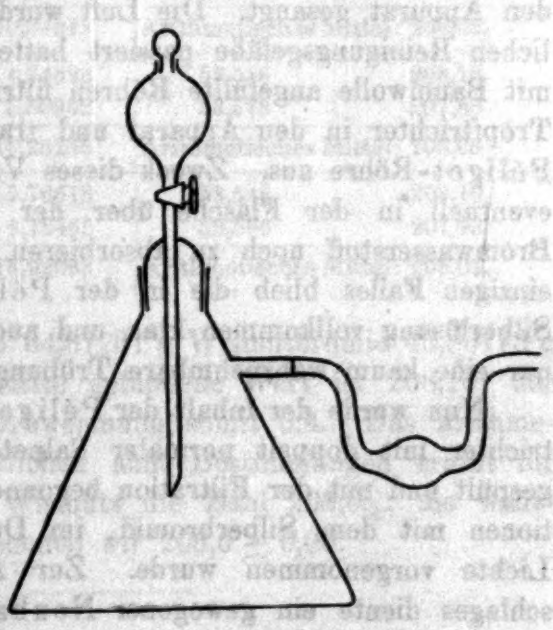


Fig. 2.

Man schüttete das Wismutbromid in diesen Kolben, verschloß ihn mit dem Tropftrichter und der Péligot-Röhre und ließ nunmehr durch das Trichterrohr doppelt normale Salpetersäure zufließen. Der Lösungsprozeß wurde durch häufiges vorsichtiges Umschwenken des Kolbeninhalts unterstützt. Sobald klare Lösung erzielt war, wurde die Aus-

[1]) Betr. der Wage und des Wägungsverfahrens verweise ich auf die Ausführungen von H. Mehler, a. a. O.

fällung des Silberbromids im Dunkelzimmer bei rotem Lichte vorgenommen. Als Fällungsmittel diente eine aus dem reinen Silber bereitete normale Silberlösung, die mit so viel Salpetersäure versetzt war, daß ihr Gehalt an freier Säure ungefähr einer doppelt normalen Salpetersäure entsprach. Man ließ von dieser Lösung zunächst nicht mehr als die theoretisch nötige Menge[1]) unter stetigem langsamen Umschwenken des Kolbens aus dem Trichter zutropfen, setzte das Umschwenken noch einige Zeit fort und gab schließlich noch einen geringen Überschuß der Silberlösung hinzu, worauf sich das Silberbromid schnell absetzte und die überstehende Flüssigkeit sich vollständig klärte. Der Kolben wurde hierauf bis zum nächsten Tage im Dunkelzimmer stehen gelassen.

Bevor man zur Filtration schritt, wurde ungefähr eine Stunde lang ein ganz langsamer, gereinigter Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Die Luft wurde, nachdem sie die üblichen Reinigungsgefäße passiert hatte, noch durch mehrere, mit Baumwolle angefüllte Röhren filtriert, gelangte durch den Tropftrichter in den Apparat und trat aus diesem durch die Péligot-Röhre aus. Zweck dieses Verfahrens war, den sich eventuell in der Flasche über der Flüssigkeit befindenden Bromwasserstoff noch zu absorbieren. Mit Ausnahme eines einzigen Falles blieb die in der Péligot-Röhre befindliche Silberlösung vollkommen klar, und auch dieses eine Mal wurde nur eine kaum wahrnehmbare Trübung konstatiert.

Nun wurde der Inhalt der Péligot-Röhre und der Tropftrichter mit doppelt normaler Salpetersäure in den Kolben gespült und mit der Filtration begonnen, die, wie alle Operationen mit dem Silberbromid, im Dunkelzimmer bei rotem Lichte vorgenommen wurde. Zur Aufnahme des Niederschlages diente ein gewogener Neubauer-Tiegel aus Platin.

Der Niederschlag wurde im Kolben so lange mit doppelt normaler Salpetersäure digeriert, bis sich im ablaufenden Filtrat weder Silber, noch Wismut mehr nachweisen ließen, dann ebenso mit Wasser bis zur neutralen Reaktion dekantiert, und nun erst in den Neubauer-Tiegel gespült und festgesaugt. Dann wurde der Tiegel samt Inhalt im Porzellan-

[1]) Zur Berechnung wurde Bi = 208,0 angenommen.

trockenschranke bei 140°—150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Von jedem Material wurden zwei Bestimmungen ausgeführt. Die auf das Vakuum reduzierten Resultate[1]) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Metallsorte	Nr.	Angewandt g $BiBr_3$	Gefunden g AgBr	Gefunden % Br	Atomgewicht O = 16,00 Ag = 107,93 Br = 79,96
I	1	4,53204	5,70410	53,566	207,94
I	2	2,85054	3,58682	53,553	208,04
		7,38258	9,29092	Arithmetisches Mittel:	207,99
II	3	3,64088	4,58160	53,556	208,02
II	4	4,57894	5,76183	53,554	208,03
		8,21982	10,34343	Arithmetisches Mittel:	$208,02_5$
III	5	3,77071	4,74323	53,536	208,18
III	6	4,37676	5,50932	53,573	207,88
		8,14747	10,25255	Arithmetisches Mittel:	208,03
IV	7	4,58310	5,76618	53,546	208,10
IV	8	6,47910	8,15465	53,566	207,93
		11,06220	13,92083	Arithmetisches Mittel:	$208,01_5$

Im ganzen lieferten 34,81207 g Wismutbromid 43,80773 g Silberbromid. Der höchste gefundene Wert ist 208,18, der niedrigste 207,88, die Abweichung somit 0,4. Das arithmetische Mittel aus sämtlichen acht Bestimmungen ergibt für das Atomgewicht des Wismuts die Zahl $208,0_{15}$; als wahrscheinliches Mittel berechnen wir $208,0 \pm 0,06$.

Die hier ganz kurz beschriebene Methode hat vor der Synthese des Wismutoxyds drei Vorteile:

[1]) Hierbei wurde für das spez. Gew. des Wismutbromids der Wert 5,604 angenommen. Die geringen Differenzen zwischen den hier und den von H. Mehler, a. a. O., mitgeteilten Werten für das Atomgewicht ergeben sich aus der Tatsache, daß im Jahre 1905 noch mit Ag = 107,934 gerechnet wurde, während den obigen Zahlen Ag = 107,93 zugrunde gelegt ist.

1. Das Verhältnis von Wismut zu Brom ist annähernd 1:1 (genau 1:1,15), während im Wismutoxyd das Verhältnis von Wismut zu Sauerstoff 8,6:1 ist.

2. Die Methode hat eine Kontrolle in sich selbst. Da der Bromgehalt des Wismutbromids bei niedrigerem Atomgewichte des Wismuts größer ist, so sind die erhaltenen Resultate um so sicherer, da eher ein zu niedriger Bromgehalt als ein zu hoher gefunden werden könnte. Daß der hohe Bromgehalt nicht dadurch bedingt sein konnte, daß Wismut vom Silberbromid zurückgehalten wird, haben wir experimentell nachgewiesen, und auch die befriedigende Übereinstimmung der Resultate untereinander spricht gegen diese Möglichkeit: es hätte ja sonst immer eine der Menge des Niederschlags prozentuale Menge Wismut zurückgehalten werden müssen.

3. Die Darstellungsmethode des Wismutbromids bedingt, daß die Analysensubstanz völlig frei von den das Wismut gewöhnlich begleitenden Metallen, wie hauptsächlich Blei, erhalten wird, da diese Verunreinigungen, selbst wenn wir von einem nicht so sorgfältig gereinigten Wismut ausgegangen wären, infolge der Leichtflüchtigkeit des Wismutbromids ausgeschaltet worden wären.

Andererseits kann aber natürlich nicht in Abrede gestellt werden, daß die Synthese des Wismutoxyds viel einfacher auszuführen und, wie schon in der zweiten Mitteilung[1]) erwähnt wurde, für die Atomgewichtsbestimmung des Wismuts ausschlaggebend ist.

Diese Untersuchung wurde durch eine gütige Spende der Jubiläums-Stiftung der Deutschen Industrie ermöglicht.

Erlangen, im Juli 1908.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 459 (1908).

IV. Mitteilung: Die Synthese des Wismutsulfats;

von

A. Gutbier und R. L. Janssen.

(Hierzu eine Tafel.)

In den früheren Abhandlungen[1]) habe ich mit L. Birckenbach[2]) und mit H. Mehler[3]) mitgeteilt, daß die Synthese des Wismutoxyds und die Analyse des Wismutbromids für das Atomgewicht des Wismut den Wert 208,0 ergeben haben. Diese Zahl ist nun auch noch durch eine Synthese des Wismutsulfats, die ich in Gemeinschaft mit R. L. Jannssen[4]) ausgeführt habe, bestätigt worden. Über diese Untersuchung, mit der ich meine Arbeiten über das Atomgewicht des Wismuts abgeschlossen habe, möchte ich im folgenden kurz berichten.[5])

Die Synthese des Wismutsulfats ist bereits zweimal zur Atomgewichtsbestimmung benutzt worden. — Im Jahre 1816 teilten Berzelius und Lagerhjelm[6]) mit, daß 100 Teile Wismut 167,82 Teile Wismutsulfat geliefert hätten; aus diesem Resultat würde sich das Atomgewicht des Wismuts zu 212,4 berechnen. Ich habe aber schon darauf hingewiesen[7]), daß dieser Wert heute nur noch historisches Interesse besitzt, da Lagerhjelm keine auch nur einigermaßen reine Materialien zur Verfügung standen. — Eine ausgezeichnete Arbeit über den gleichen Gegenstand publizierte Marignac[8]) im Jahre

---

[1]) Z. Elektrochem. 11, 831 (1905); dies. Journ. [2] 77, 457 (1908); [2] 78, 409 (1908).

[2]) Dies. Journ. [2] 77, 457 (1908).

[3]) Daselbst [2] 78, 409 (1908).

[4]) Vgl. Rudolf Léon Janssen, Über das Atomgewicht des Wismuts. Inaug.-Diss. Erlangen 1906.

[5]) Betr. aller Einzelheiten verweise ich auf die Dissertation meines Mitarbeiters.

[6]) Schweigg. Journ. 17, 416 (1816).

[7]) Dies. Journ. [2] 77, 458 (1908).

[8]) Arch. phys. nat. 10, 18 (1883). — Ich habe die Originalarbeit Marignacs, soweit sie sich auf den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bezieht, in der Dissertation von R. L. Janssen wörtlich abdrucken lassen.

1883. Er verwandelte Wismutoxyd in Sulfat, fand, daß sich die überschüssige Schwefelsäure bei einer Temperatur vollständig verflüchtigen läßt, bei der das Sulfat noch beständig ist, und erhielt folgende Zahlen für das Atomgewicht des Wismuts.

	Angewandt g Bi_2O_3	Gefunden g $Bi_2(SO_4)_3$	Teile $Bi_2(SO_4)_3$: 100 Teilen Bi_2O_3	Atomgewicht S = 32,06 O = 16,00
I.	2,6503	4,0218	151,749	208,06
I.	2,8025	4,2535	151,775	207,94
II.	2,710	4,112	151,734	208,13
II.	2,813	4,267	151,688	208,33
III.	2,8750	4,3625	151,739	208,11
III.	2,7942	4,2383	151,682	208,36
			Mittel: 151,728	208,16

Eine im Jahre 1887 von G. H. Bailey[1]) veröffentlichte Arbeit beschäftigt sich ebenfalls mit dem Wismutsulfat, doch handelt sie von einer Atomgewichtsbestimmung eigentlich nicht. Bailey bemerkt selbst in der Einleitung zu seiner Abhandlung, daß er zu seinen Untersuchungen kein Material benutzt hat, das den für eine Atomgewichtsbestimmung unbedingt erforderlichen Grad von Reinheit besaß, und daß er seine Versuche nicht als solche Bestimmungen angesehen wissen wolle, bei denen die nötige Vorsicht und Genauigkeit angewandt worden sei. Er wollte vor allem feststellen, wann Wismutsulfat absolut konstantes Gewicht besitzt und wann die Zersetzung des Salzes beginnt, und fand, daß sich das Sulfat zwischen 345° und 405° nicht zersetzt, und daß die Temperatur, bei der der Zerfall beginnt, zwischen 405° und 418° liegt, ein Resultat, das durch unsere Untersuchungen im wesentlichen bestätigt wird.

Bailey teilt die Resultate zweier Analysen mit; er fand, daß im ersten Falle 2,2155 g Sulfat 1,4615 g Oxyd und im zweiten Falle 1,5635 g Sulfat 1,0267 g Oxyd lieferten, und berechnet das Atomgewicht des Wismuts zu 208,33 und

[1]) J. Chem. Soc. 51, 679 (1887). — Auch diese Arbeit ist, soweit sie für den Gegenstand dieser Abhandlung von besonderem Interesse ist, in der Dissertation von R. L. Janssen abgedruckt.

208,43.[1]) Eine Nachrechnung seiner Resultate zeigte uns aber jetzt, daß die zweite Bestimmung zu einem viel niedrigeren Werte führt. Wir berechnen unter Annahme von O = 16,00 und S = 32,06 aus Baileys Analysen für das Atomgewicht die Zahlen 208,77 und 205,69.

Schon aus den von Bailey selbst angegebenen Gründen darf man diesen Zahlen nicht zu großen Wert beilegen; außerdem ist zu berücksichtigen, daß das von ihm gewählte Verfahren, die Analyse des Wismutsulfats, recht umständlich ist und Quellen zahlreicher, wohl auch unvermeidlicher Versuchsfehler in sich einschließt. Wir sind hier auf die Arbeit Baileys nur deshalb genauer eingegangen, weil sie betr. des Aufschlusses über die erzielbare Gewichtskonstanz des Wismutsulfats von großem Werte ist.

Zu erwähnen ist schließlich noch, daß es A. Classen[2]) bei Wiederholung der Marignacschen Versuche nicht gelang, die Temperatur sicher zu treffen, bei der nur freie Schwefelsäure entwich und keine Zersetzung des Sulfats stattfand.

Die Reindarstellung der zu dieser Untersuchung notwendigen Reagentien geschah wie folgt:[3])

Das Wasser wurde aus dem vom Laboratorium gelieferten Wasser, das man 14 Tage lang über reinstem Kalk hatte stehen lassen, durch fraktionierte Destillation aus einer Platinretorte unter Anwendung eines Glaskühlers gewonnen, dann ein zweites Mal mit Kaliumpermanganat und endlich kurz vor dem Gebrauche nochmals unter Anwendung des Kühlrohres aus reinem Zinn destilliert. Es erwies sich als sehr rein.

Salpetersäure erhielten wir durch mehrmalige fraktionierte Destillation von roter rauchender Salpetersäure, die wir von E. Merck-Darmstadt bezogen hatten, aus einer Platinretorte. Die Mittelläufe wurden, sobald sich eine Probe als

---

[1]) Unter Annahme von O = 15,96 und S = 31,984.

[2]) Ber. 23, 948 (1890).

[3]) Betr. ausführlicherer Schilderung der Reindarstellung der Reagentien und Behandlung der Glasgefäße usw. verweise ich auf die Dissertation meines Mitarbeiters.

frei von Chlor und Eisen erwies und rückstandslos verdampfte, gesammelt; kurz vor der Verwendung destillierten wir die nötige Menge Säure frisch ab und verdünnten sie mit dem reinsten Wasser bis zu dem gewünschten spez. Gew.

Die Reindarstellung der Schwefelsäure erfolgte durch Destillation der reinsten destillierten Handelssäure aus einer böhmischen Hartglasretorte, die vorher mit konzentrierter Schwefelsäure ausgekocht worden war. Die dabei gelöste Kieselsäure wurde täglich herausgespült und nach drei Wochen endlich konnten wir die Retorte zu unseren Versuchen verwenden, da jetzt aus dem Glase nichts mehr herausgelöst wurde. Die uns überlassene Schwefelsäure war zwecks anderer Versuche im hiesigen Laboratorium bereits zweimal destilliert worden, hinterließ aber beim schnellen Abdampfen einen geringen Rückstand, so daß wir sie weiter reinigen mußten. Die Retorte faßte ungefähr 200 ccm und wurde zur Hälfte gefüllt; nachdem sie in ein Sandbad gestellt war, erhitzten wir, ließen aber nur eine Temperatur zu, bei der die Säure ganz allmählich abdampfte, ohne zu stoßen. Täglich gingen so etwa 50 ccm über; die ersten 30 ccm wurden vernachlässigt und die Destillation wurde immer unterbrochen, wenn sich in der Retorte nur noch 20—30 ccm Säure befanden; man entfernte diese letztere und füllte von neuem auf. Die so gewonnene Schwefelsäure erwies sich bereits als rein, wurde aber nochmals in gleicher Weise destilliert. Die nun übergehenden Mittelläufe wurden gesammelt und kurz vor dem Gebrauche wurde auch von der reinen Schwefelsäure die gerade nötige Menge frisch destilliert.

Als Wismutmaterial wurden die Metallsorten I (nach dem Verfahren von R. Schneider[1]) dargestellt) und II (unter Anlehnung an die von A. Classen[2]) ausgearbeitete Methode gewonnen), deren Herstellungsweise in der zweiten Mitteilung[3]) ausführlich beschrieben wurde, verwendet.[4])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).

[2]) A. a. O.

[3]) Dies. Journ. [2] 77, 457 (1908).

[4]) Als Material zu den Vorversuchen benutzten auch wir das früher, dies. Journ. [2] 77, 460 (1908), Anm. 1, beschriebene Präparat.

Als wir mit unseren Vorversuchen begannen, waren wir uns wohl bewußt, daß wir auf ziemlich große Schwierigkeiten stossen würden. Unsere erste Sorge war die, uns davon zu überzeugen, ob das Wismutsulfat, das Marignac[1]) verhältnismäßig leicht, Bailey[2]) nur unter genauer Einhaltung bestimmter Temperaturen, und A. Classen[3]) gar nicht gewichtskonstant erhalten konnte, auf absolut konstantes Gewicht zu bringen ist oder nicht. Von der Feststellung der Tatsache, daß nicht der geringste Zweifel an der Wägbarkeit dieses Salzes erhoben werden konnte, war es ja abhängig, ob wir uns der Synthese des Wismutsulfats überhaupt bedienen konnten.

Zwei Fragen waren es, die wir uns bei Beginn unserer Untersuchung vorlegen mußten: 1. Welcher Weg ist der genaueste zur Darstellung des Wismutsulfats? und 2. Welche Apparatur bietet uns die zuverlässigste Gewähr für die genaueste Regulierung und Kontrollierung der Temperatur?

Die Beantwortung der ersten Frage verursachte keine großen Schwierigkeiten. Zur Darstellung des Sulfats konnten wir das Metall oder das Oxyd direkt in Schwefelsäure auflösen, oder wir konnten das Wismut oder sein Oxyd mit Salpetersäure behandeln und die entstandene Lösung mit Schwefelsäure abdampfen.

Was nun die direkte Auflösung des Wismuts in Schwefelsäure anlangt, so zeigten einige Versuche über die Löslichkeit des Metalls in dieser Säure, daß verdünnte Schwefelsäure das Metall fast gar nicht angreift, und daß auch starke Schwefelsäure nach tagelang fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade nur sehr geringe Mengen von Wismut gelöst enthält. Nur die siedende konzentrierte Säure löst unter Entwicklung von Schwefeldioxyd genügende Mengen des Metalls auf.[4]) Durch diese Tatsachen war die Unmöglichkeit, diesen einfachsten Weg zu betreten, erwiesen, da es ausgeschlossen ist, daß bei einer Atomgewichtsbestimmung Temperaturen, bei denen das Lösungsmittel ins Sieden gerät, zum Lösungsprozeß zugelassen werden.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

[4]) Vgl. Websky, Z. anal. Chem. 11, 127 (1872) und C. Rössler, Chem. Ztg. 1896, S. 105.

Bailey[1]) wählte die Auflösung von Wismutoxyd in Schwefelsäure; da er jedoch erst das fertige Sulfat wog und dann dessen Gehalt an Schwefelsäure bestimmte, war für ihn die mehr oder weniger große Löslichkeit des Oxyds in der Säure längst nicht von so großer Wichtigkeit, wie für uns. Wir erkannten, daß für unsere Zwecke die Löslichkeit von Wismutoxyd in Schwefelsäure nicht groß genug war; wir hätten, wenn dieser Weg von uns eingeschlagen worden wäre, mit zu großen Flüssigkeitsmengen neben zu kleinen Quantitäten Wismutoxyd arbeiten müssen. Beides aber mußte unbedingt vermieden werden. Zu allen diesen Tatsachen gesellte sich noch ein dritter Übelstand. Wollten wir uns dieser Methode bedienen, so mußten wir als Ausgangsmaterial Wismutoxyd herstellen, zu dessen Gewinnung wir basisches Wismutnitrat im Porzellan- oder Platintiegel stark erhitzen mußten. Das widerstrebte uns durchaus. Wenn auch die älteren Forscher, die das Oxyd als Ausgangsmaterial benutzt hatten, in ihren Präparaten weder Kieselsäure, noch Platin hatten nachweisen können, so trugen wir doch große Bedenken, uns des Oxyds zu bedienen. Man weiß aus der Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen, welchen Einfluß die geringsten, oft kaum direkt nachweisbaren Spuren von Verunreinigungen auf das Resultat mühevoller Untersuchungen haben, und wir waren bestrebt, ganz sicher zu gehen.

Derselbe Grund führte uns auch dazu, den von Marignac[2]) befolgten Weg, das Wismutoxyd in Salpetersäure aufzulösen und die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure abzurauchen, nicht zu betreten. Wir konnten uns eben nicht dazu entschließen, eine Methode anzuwenden, die uns, obwohl von einem so hervorragenden Forscher, wie Marignac, angewandt, nicht die vollste Gewähr dafür zu bieten schien, daß das Ausgangsmaterial den höchsten Grad der Reinheit hatte.

Wir beschlossen daher, Wismut in Salpetersäure aufzulösen, die Lösung mit Schwefelsäure zu versetzen und abzudampfen.[3])

Viel größere Schwierigkeiten bereitete es, die zweite Frage,

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

[3]) Eine genaue Beschreibung des Verfahrens erfolgt später.

welche Apparatur für genaueste Regulierung und Kontrollierung der Temperatur am zuverlässigsten sei, zu einer befriedigenden Lösung zu bringen. Wir können an dieser Stelle natürlich nicht auf die Beschreibung aller unserer mühevollen und meist resultatlos verlaufenen Vorversuche[1]) eingehen und müssen uns darauf beschränken, kurz anzugeben, wie wir unser Ziel erreicht haben.

Wir benutzten einen elektrischen Ofen[2]), der auf folgende einfache Weise hergerichtet worden war (s. Tafel, Fig. 1).

Um ein 10 cm im Durchmesser, 40 cm in der Länge messendes Rohr aus Eisenblech (*a*) wurde dünner, isolierter Nickeldraht in zahlreichen Windungen gelegt (*b*). Nachdem der, von einer dünnen Asbestscheibe (*c*) umgebene Draht samt dieser an beiden Enden des Rohres mittels zweier Messingringe (*d*) befestigt worden war, wurde das Ganze mit einer 2—3 cm dicken Chamotteschicht (*e*) umkleidet. Um diese wurde ein zweites Rohr aus Eisenblech (*f*) von fast derselben Länge wie das erste fest angebracht. Damit war der Ofen fertig gestellt.

Ein solcher Ofen kann sowohl in horizontaler, als auch in vertikaler Lage benutzt werden. Wir stellten ihn für unsere Versuche senkrecht auf und ließen im inneren Rohr, 15 cm vom Boden entfernt, eine Asbestplatte (*g*) anbringen, auf die wir das Gefäß stellten. Um möglichst wenig Wärme zu verlieren, führten wir den Ofen in einen eisernen Kasten (*h*) über und füllten den Zwischenraum fest mit Asche (*i*) aus. Der Ofen wurde mit einer Asbestplatte bedeckt, die das zur Kontrolle der Temperatur bestimmte Stickstoff-Thermometer durchließ. Dieses war für die vorliegende Untersuchung aus Normalglas angefertigt und geaicht; es reichte bis 410°.

Mit diesem primitiven Ofen ließ sich eine vollständig konstante Temperatur, die nur etwas mit der des Zimmers schwankte, jedesmal aber sehr leicht eingestellt werden konnte, erzielen.

---

[1]) Diese sind in der Dissertation von R. L. Janssen beschrieben.

[2]) Bei der Herstellung dieses Ofens hat uns Hr. Prof. Dr. A. Wehnelt in liebenswürdigster Weise mit Rat und Tat unterstützt, wofür ihm auch an dieser Stelle unser herzlichster Dank ausgesprochen sei.

Auch die Frage nach einem passenden Gefäß zum Erhitzen des Wismutsulfats fand jetzt eine befriedigende Lösung, da die Temperaturerhöhung im Ofen nur ganz allmählich erfolgte. Die Anheizung des Ofens bis auf die gewünschte Temperatur dauerte eine gute Stunde, die Abkühlung nahm bis zum vollständigen Erkalten über drei Stunden in Anspruch; somit war die Gefahr des Zerspringens unserer Apparate nicht mehr so groß, wie früher bei Verwendung von Gas, und tatsächlich ist uns nur einmal ein Apparat im Ofen gesprungen.

Wir gaben dem Glasgefäße folgende Gestalt (s. Tafel, Fig. 2).

In ein 7—8 cm hohes, rundes Glas (*a*) von 6 cm Durchmesser wurde ein gewölbter Deckel (*b*) eingeschliffen, der in der Mitte zum bequemen Öffnen und Schließen einen Glasknopf (*c*) trug. An der einen Seite war ein, einmal rechtwinklig gebogenes Glasrohr (*d*) angeschmolzen, das zum Austritt der Schwefelsäuredämpfe diente und mit einem Kontrollapparat durch einen Glasschliff (*s*) verbunden werden konnte. An der anderen Seite war ein zweites Glasrohr (*e*) so eingeschmolzen, daß es fast bis auf den Boden des Gefäßes ragte; dieses Rohr diente zur Zuleitung der Luft, die durch den Apparat gesaugt wurde, und zwar, wie aus der Figur ersichtlich, kurz nach dem Schliffe (*s*) einmal rechtwinklig und dann noch zweimal rund umgebogen, damit die langsam durchgesaugte Luft sich genügend erhitzen konnte, bevor sie in das Glasgefäß selbst eintrat. Auf den Boden des Glases wurde die das Sulfat enthaltende Platinschale gestellt.

Jetzt konnten die Vorversuche mit Erfolg durchgeführt werden.

Wir stellten Wismutsulfat dar, indem wir Wismut in Salpetersäure lösten, die Lösung mit Schwefelsäure abrauchten und den Rückstand bis zur Entfernung des Säureübersehusses erhitzten. Wir dampften das Produkt noch zweimal mit Schwefelsäure ab, erhitzten jedesmal so lange, bis die überschüssige Säure verjagt war, und brachten das Sulfat, das sich in einer Platinschale befand, in unseren Glasapparat, der nun in den Ofen gestellt wurde. Wir saugten durch die Röhre *e* (s. Tafel, Fig. 2) einen langsamen trockenen Luftstrom und schlossen den Strom.

Wir konstatierten durch Versuche, die zwischen 360° und 400° ausgeführt wurden, daß die sicherste Temperatur für die Konstanz des Sulfats zwischen 370° und 390° liegt, ließen also die Temperatur sofort bis auf 380° ansteigen und regulierten dann den Strom, der zuerst einen Flüssigkeitswiderstand und dann einen Rheostaten zu passieren hatte, so, daß diese Temperatur konstant blieb. Das Sulfat wurde so mehrere Stunden lang erhitzt. Nach vollständigem Erkalten führten wir die Platinschale mit dem Sulfat so schnell als möglich in ein gewogenes, mit eingeschliffenem Glasdeckel versehenes, luftdicht schließendes Wägeglas über und brachten dieses, nachdem es 2 Stunden lang in einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Hempelschen Exsikkator gestanden hatte, zur Wägung.[1])

Eine andere, bessere Methode, das Wismutsulfat zu wägen, war nicht gegeben, wir mußten daher für ein vorzüglich schließendes Wägeglas sorgen und bei der Herausnahme des Sulfats aus dem Ofen äußerst schnell verfahren, um die Bildung eines basischen Salzes[2]) zu verhindern. Nach der Wägung brachten wir die Schale wieder in den Ofen, erhitzten von neuem, wogen abermals und setzten dieses ganze Verfahren so lange fort, bis Gewichtskonstanz eintrat.

Von unseren Vorversuchen seien zum Beleg die beiden folgenden, bei denen die Temperatur im Ofen 380° betrug, mitgeteilt.

a) Sulfat + Platinschale vor dem Erhitzen:					24,08650
nach		4	stündigem	„	24,08132
„	weiterem	4	„	„	24,07813
„	„	5	„	„	24,07680
„	„	2	„	„	24,07681
„	„	3	„	„	24,07680

[1]) Betr. der Wage und des Wägungsverfahrens vgl. R. L. Janssen, a. a. O.

[2]) Bailey, J. Chem. Soc. 51, 681 (1887), fand allerdings, daß 1,5566 g Wismutsulfat an der Luft nach einer Viertelstunde nur 0,5 mg an Gewicht zunahmen, wir beobachteten aber in einem Falle, daß 4,35444 g tagelang erhitztes Sulfat an der Luft nach 20 Minuten 6 mg zugenommen hatten. Wir arbeiteten daher so schnell als möglich und erlangten nach einigen mißlungenen Versuchen eine so große Übung in den einzelnen Manipulationen, daß wir für den Erfolg garantieren konnten; es ergab sich dies daraus, daß wir jedesmal Gewichtskonstanz erhielten.

b) Sulfat + Platinschale vor dem Erhitzen:					29,03101
nach		4	stündigem	„	29,02863
„	weiterem	2	„	„	29,02607
„	„	2	„	„	29,02394
„	„	5	„	„	29,02100
„	„	4	„	„	29,02027
„	„	4	„	„	29,01937
„	„	5	„	„	29,01932
„	„	2	„	„	29,01934

Hieraus geht zur Genüge hervor, daß Wismutsulfat bei genügender Vorsicht durchaus gewichtskonstant zu erhalten ist.

Andererseits ersieht man aus diesen Angaben, wie zeitraubend die Synthese des Sulfats ist. Selbstverständlich konnten wir uns mit einmaligem Eintritt der Gewichtskonstanz nicht begnügen; wir mußten vielmehr, wie das auch Marignac[1]) getan hat, das Sulfat noch mehreremale mit Schwefelsäure abrauchen und jedes Mal wieder bis zur Konstanz erhitzen. Nach dem zweiten Male stellten wir regelmäßig eine Erhöhung des Gewichts fest, nach dem dritten Male niemals. Trotzdem rauchten wir das Sulfat noch ein viertes Mal ab, um uns nach dem Erhitzen im Ofen abermals von der Gewichtskonstanz zu überzeugen.

Auf diese Weise dauerte eine Synthese des Wismutsulfats über 8 Wochen. Wir haben uns aber nicht gescheut, uns dieser Mühe zu unterziehen, da wir die Überzeugung gewonnen hatten, daß die von uns benutzte Methode einen sicheren Weg durch Ermittelung des Atomgewichts von Wismut darstellt.

Die definitiven Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt:[2])

Die jeweils gewünschte Menge von Wismut wurde im Porzellantiegel zwei- bis dreimal mit reinstem, silberfreiem Cyankalium umgeschmolzen, gereinigt, poliert, getrocknet und

---

[1]) A. a. O.

[2]) Betr. ausführlicher Schilderung verweise ich auf die Dissertation meines Mitarbeiters.

doppelt gewogen. Zur Auflösung des Metalls in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,05 diente der in der zweiten Mitteilung[1]) bereits beschriebene Apparat, und alle dort mitgeteilten Vorsichtsmaßregeln wurden in gleicher Weise auch jetzt beobachtet. Die klare erkaltete Lösung wurde äußerst sorgfältig in einzelnen Portionen in eine gewogene Platinschale übergeführt, diese in eine reine Porzellanschale gestellt und in die Porzellanringe eines Wasserbads eingesenkt, das durch einen Schutztrichter und ein Glasdach geschützt wurde, so daß die Dämpfe abziehen konnten, ohne daß Staub in die Flüssigkeit gelangt wäre. Sobald die geringe Menge der Flüssigkeit eingedampft war, füllten wir die Schale wieder ungefähr bis zur Hälfte und brachten die Nitratlösung nach und nach quantitativ in die Platinschale über; der Erlenmeyer-Kolben wurde so lange mit reinstem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren, ausgespült, bis eine Probe uns zeigte, daß Wismut nicht mehr nachzuweisen war. Wenn nun die schließlich in der Platinschale befindliche Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens der Wismutnitratlösung eingeengt war, gaben wir nach dem Erkalten in die Platinschale nach und nach einige Kubikzentimeter der mit reinstem Wasser verdünnten, frisch bereiteten Schwefelsäure und dunsteten die Flüssigkeit weiter ab. Das Einengen auf dem Wasserbade wurde so lange fortgesetzt, bis nichts mehr verdampfte. Dieser Vorgang nahm ungefähr 14 Tage in Anspruch, und während dieser Zeit schied sich das Sulfat in blendend weißen, prächtig ausgebildeten Nadeln ab, die sich am Boden der Platinschale sammelten. Nur einmal, als wir eine größere Menge Wismut und ein kleineres Platingefäß angewandt hatten, erfolgte die Ausscheidung in kompakterer Art; unter dem Mikroskope jedoch zeigte sich auch diesmal die kristallinische Struktur des Salzes ganz deutlich.

Das weitere Abdampfen erfolgte in einem sehr einfachen Apparate (s. Tafel, Fig. 3), der eine gleichmäßige Verteilung der Temperatur gestattete.

Ein Asbestring (*a*) von 6 cm Höhe und 8 cm Durchmesser ist an der Außenseite oben und unten durch je einen 1 cm

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 465 (1908).

hohen Eisenblechring (*b*) festgehalten, von denen der obere zahlreiche, durch den Asbest hindurchgehende runde Öffnungen (*d*) trägt. Um dem Apparat einen festeren Halt zu verleihen, sind die beiden Eisenringe durch dünne eiserne Schienen miteinander verbunden. Der Boden wird durch eine kreisrunde, ganz leicht nach oben gewölbte Scheibe (*e*) aus Eisenblech von 4 cm Durchmesser gebildet, die mittels Eisenschienen am unteren Ring befestigt ist. Auf diesen Apparat, der auf einer Asbestplatte stand, wurden passende Porzellanringe (*g*) gelegt und auf diese die Porzellanschale (*h*) gestellt, die das das Wismutsulfat enthaltende Platingefäß (*i*) in sich trug. Die Platinschale wurde schließlich noch mit einem Schutztrichter (*k*) bedeckt, der zum Abhalten von Staub rechtwinkelig umgebogen war.

Das Erhitzen erfolgte anfänglich mit einer Spiritusflamme, später mit einem Mikrobrenner. Hierbei wurde so verfahren, daß das Eindampfen ganz allmählich vor sich ging; besonders, als Schwefelsäuredämpfe aufzutreten begannen, wurde die Temperatur so niedrig gehalten, daß die Dämpfe nur ganz langsam entweichen konnten. Nach 7—8stündigem Erhitzen entwickelten sich gewöhnlich keine weißen Dämpfe mehr; dann brachten wir die noch heiße Schale in einen Exsikkator und ließen sie darin erkalten. Hierauf wurden dem Schaleninhalt 2 ccm frisch destillierter, konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt, was ohne die geringste Gefahr geschehen konnte, da das feste Sulfat mit der konzentrierten Säure nicht im mindesten reagiert, und dann wurde die Schale auf unserem kleinen Apparate wieder so lange in der beschriebenen Weise erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entwichen. Nachdem die Platinschale mit dem Sulfat im Exsikkator abermals erkaltet war, brachten wir sie in das für den elektrischen Ofen bestimmte Gefäß (s. Tafel, Fig. 2) und begannen mit dem Trocknen.

Hierbei bedienten wir uns folgender Anordnung (s. Tafel, Fig. 4).

Das in dem elektrischen Ofen (*N*) auf der Asbestscheibe (*O*) stehende Gefäß enthielt die mit dem Sulfat angefüllte Platinschale (*Q*) und war mittels zweier Glasschliffe (*F*) mit drei *U*-Röhren (W_1, W_2 und W_3) verbunden, die Chlorcalcium

enthielten und durch Glashähne verschlossen werden konnten. Die an der rechten Seite befindlichen *U*-Röhren waren mit einem, etwas Wasser enthaltenden Kolben (*G*) luftdicht verbunden, der zu einem der Volhardschen Ente nachgebildeten Gefäß (*H*) führte; letzteres war mit unterphosphoriger Säure beschickt und an eine Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen. Das links vom Ofen befindliche *U*-Rohr stand mittels zweier Glasschliffe (*F*) mit dem Trockenapparat (*A*) in Verbindung. Die langsam durchgesaugte Luft passierte zwei mit Kalilauge gefüllte Kolben (*B* und *C*), hierauf ein mehrfach gewundenes, mit Natronkalk gefülltes Glasrohr (*D*), durchstrich ein *U* Rohr (W_1), trat, nachdem sie in dem dreifach umgebogenen Rohre des Gefäßes *P* auf die im Ofen herrschende Temperatur erhitzt worden war, in den Apparat ein und gelangte dann durch zwei *U*-Röhren (W_2 und W_3) und die Vorlagen (*G* und *H*) durch die Wasserstrahlluftpumpe ins Freie. Der Ofen war, wie wir bereits erwähnten, mittels einer Chamotteschicht (*U*) von dem äußeren Rohre (*T*) getrennt, und stand in einem mit Asche fest ausgefülltem eisernen Kasten (*M*).

Bevor die Schale in das Glasgefäß hineingebracht wurde, ließen wir erst längere Zeit einen trockenen Luftstrom durch den ganzen Apparat hindurchstreichen. Sodann nahmen wir das Gefäß (*P*), an dem wir zur Vorsicht die *U*-Röhren W_1 und W_2 daranließen, aus dem Ofen heraus, stellten die das Sulfat enthaltende Platinschale mittels einer Platinzange hinein und schlossen es sofort wieder. Nachdem das Gefäß in den Ofen zurückgebracht worden war, wurde der luftdichte Verschluß wieder hergestellt und langsam trockene Luft durch den ganzen Apparat gesaugt. Nun wurde der Strom eingeschaltet. Er passierte zuerst den Flüssigkeitswiderstand (*K*), der aus einem mit verdünnter Schwefelsäure angefüllten und mit zwei Bleiplatten versehenen Glastroge bestand, dann den Drahtwiderstand (*L*), floß sodann durch den Ofen und kehrte nach Durchlaufen des Ampèremeters (*S*) zur Anschlußstelle zurück. Auf den Ofen wurde eine Asbestscheibe (*V*) gelegt, in der das Thermometer (*R*) angebracht war.

Nachdem das Gefäß 3—4 Stunden lang bei 380° erhitzt worden war, schalteten wir den Strom aus und ließen den Apparat im Ofen erkalten, ohne jedoch die Wasserstrahlluft-

pumpe abzustellen. Die Abkühlung nahm, wie bereits erwähnt wurde, über drei Stunden in Anspruch. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Glasgefäß mit den *U*-Rohren aus dem Ofen herausgehoben und die Platinschale möglichst schnell in das gewogene Wägeglas gebracht; dieses wurde in den mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator gestellt und nach zwei Stunden gewogen.

Das Erhitzen im elektrischen Ofen wurde bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt. War diese eingetreten und durch nochmaliges Erhitzen bestätigt, so wiederholten wir das Abrauchen des Sulfats mit Schwefelsäure und das ganze Verfahren im elektrischen Ofen. Nach dem zweiten Abrauchen trat regelmäßig eine Erhöhung[1]) des Gewichts ein, nach dem dritten Abrauchen aber niemals mehr; trotzdem wurde in jedem Falle die ganze Behandlung mit Schwefelsäure und im Ofen noch ein viertes Mal ausgeführt. Das Trocknen im elektrischen Ofen bis zur Konstanz dauerte über eine Woche, und die Behandlung des Sulfats im elektrischen Ofen nahm, da wir das Sulfat stets viermal mit Schwefelsäure abrauchten, 1—1½ Monate in Anspruch.[2])

Nach Beendigung jeder Bestimmung wurden die sämtlichen Teile der vorgelegten Gefäße, sowie der Apparat *P* selbst auf Wismut sorgfältig untersucht. Es ist uns jedoch in keinem Falle gelungen, dieses nachzuweisen.

Die von uns bei den endgültigen Bestimmungen erhaltenen Resultate[3]) haben wir in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Die Gewichtszunahme ist dadurch zu erklären, daß bei der ersten Wägung noch Spuren von Oxyd vorhanden waren, die aus nicht in Sulfat umgewandeltem Nitrat entstanden.

[2]) Wir hielten uns beim Erhitzen im Ofen streng an eine bestimmte Zeiteinteilung, wie folgt:

Um 8 Uhr früh wurde der Strom geschlossen;
Gegen 9 Uhr war die gewünschte Temperatur erreicht;
Bis ½ 1 Uhr wurde erhitzt;
Bis ½ 4 Uhr ließen wir erkalten;
Um ½ 6 Uhr wurde gewogen.

[3]) Wir konnten unsere Resultate leider nicht auf den luftleeren Raum umrechnen, da uns keinerlei Apparate zur Verfügung standen, das

Metall-sorte	Nr.	Angewandt g Bi	Gefunden g $Bi_2(SO_4)_3$	Gefunden % Bi	Gefunden % SO_4	Atomgewicht O = 16,00 S = 32,06
I	1	2,41900	4,09445	59,080	40,920	$208,03_5$
I	2	2,20280	3,72745	59,096	40,904	$208,17_5$
I	3	2,57206	4,35444	59,068	40,932	$207,92_5$
		7,19386	12,17634	Arithmetisches Mittel:		$208,04_8$
II	4	5,79241	9,79987	59,106	40,894	$208,26_5$
II	5	3,65283	6,18143	59,085	40,915	$208,08_3$
		9,44474	15,98130	Arithmetisches Mittel:		$208,17_4$

Im ganzen lieferten somit 16,51904 g Wismut 28,15764 g Wismutsulfat. Der höchste gefundene Wert ist $208,26_5$, der niedrigste $207,92_5$, die Abweichung somit 0,34. Das arithmetische Mittel aus sämtlichen fünf Bestimmungen beträgt $208,0_9$; das wahrscheinliche Mittel berechnet sich $208,1_3$. Also ergeben auch die Resultate dieser Bestimmungen für das Atomgewicht des Wismuts den niedrigen Wert.

Was die hier beschriebene Methode selbst anbetrifft, so hat ihr gegenüber die Synthese des Wismutoxyds folgende Vorteile:

1. Das Oxyd ist eine außerordentlich beständige Verbindung und kann daher bequem zur Wägung gebracht werden.

2. Das Verhältnis von Wismut zu Sauerstoff kann im Oxyd direkt berechnet werden, während beim Sulfat noch das Atomgewicht des Schwefels mit in Rechnung gezogen werden muß.

3. Die Synthese des Wismutoxyds ist nicht so zeitraubend, wie die des Wismutsulfats.

Dem gegenüber haben wir zugunsten der Synthese des Wismutsulfats Folgendes anzuführen:

ad 1. Bei Einhaltung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln läßt sich, wie aus dieser Arbeit erneut hervorgeht, das Sulfat von konstanter Zusammensetzung und in wägbarer Form erhalten.

ad 2. Das Atomgewicht des Schwefels wurde nach Stas[1])

---

bisher unbekannte spez. Gew. des Wismutsulfats mit der von uns gewünschten Sicherheit zu bestimmen. Es wird aber ein Leichtes sein, unsere Werte auf das Vakuum zu korrigieren, wenn später ein Forscher das spez. Gew. des Wismutsulfats in wirklich einwandsfreier Weise zu bestimmen vermag.

[1]) Vergl. Bericht der Atomgewichtskommission für 1908.

zu 32,06 (O = 16,00) gesetzt. Der neue, von Richards und Jones[1]) ermittelte Wert 32,113 würde auf das Atomgewicht des Wismuts um 0,1 erhöhend einwirken.

ad. 3. Die Genauigkeit des Verfahrens leidet unter dem großen Zeitaufwande ganz sicher nicht.

Als vierter Punkt ist schließlich noch zu erwähnen, daß das Verhältnis von Wismut zum Sauerstoff im Oxyd ungünstiger ist, als das Verhältnis von Wismut zur Gruppe SO_4 im Sulfat: Im Oxyd beträgt es 8,6:1, im Sulfat dagegen 1,4:1.

Die Synthese des Sulfats steht also derjenigen des Oxyds an Genauigkeit nicht nach.

---

10 Synthesen des Wismutoxyds, 8 Analysen des Wismutbromids und 5 Synthesen des Wismutsulfates, im ganzen also 23 Bestimmungen, haben für das Atomgewicht des Wismuts die Zahl 208 geliefert. Auf Grund der Arbeiten von R. Schneider[2]), J. Löwe[3]) und Marignac[4]) und den unsrigen ist dem Atomgewicht des Wismuts den Wert 208,0 zuzuerteilen.[5])

Auch die vorliegende Untersuchung wurde durch eine gütige Spende der Jubiläums-Stiftung der Deutschen Industrie ermöglicht.

Erlangen, im Juli 1908.

---

[1]) Z. anorg. Ch. 55, 72 (1907).

[2]) Pogg. Ann. 82, 303 (1851); dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).

[3]) Z. anal. Chem. 22, 498 (1883).

[4]) A. a. O.

[5]) Eine Erklärung für die höheren, so außerordentlich konstanten Resultate, die A. Classen, a. a. O., erhalten hat, vermögen wir nicht zu geben. Wir können uns nur der von R. Schneider, dies. Journ. [2] 42, 553 (1890), ausgesprochenen Vermutung anschließen, daß Classen infolge seiner Apparatur mechanische Verluste erlitten hat. — Die von R. H. Adie, Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, III, 240; C. B. 1903, II, 1309, mitgeteilten Versuche sind nicht diskutierbar; vergl. L. Birckenbach, Inaug.-Diss., Erlangen 1905.

Über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf m-Diazotoluolsulfat entstehende 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure und ihre Kondensation mit Aldehyden und Ketonen;

von

J. Tröger und G. Puttkammer.

(Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure oder m-Toluolazotoluolhydrazinsulfonsäure, $C_6H_4(CH_3)N:N.C_6H_3(CH_3)NH.NH.SO_3H$, die zuerst von J. Tröger und W. Hille[1]) beim Einleiten von schwefliger Säure in m-Diazotoluollösung erhalten worden war, deren Konstitution von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling[2]) ermittelt und deren synthetischer Aufbau aus Amidoazotoluol von J. Tröger und G. Puttkammer[3]) bewerkstelligt wurde, unterliegt sehr leicht einer hydrolytischen Spaltung und gibt, wie J. Tröger, G. Warnecke und F. Schaub[4]) gezeigt haben, bei Einwirkung von Aldehyden in Gegenwart von hydrolytisch wirkenden Reagentien Hydrazone. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, im Anschluß an die zuletzt genannte Arbeit weitere Kondensationsprodukte der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure darzustellen und auch die Reaktionsfähigkeit der genannten Hydrazinsulfonsäure gegenüber Ketonen zu prüfen. Diese Arbeit befaßt sich speziell nur mit der Darstellung und den Eigenschaften von Hydrazonen, die sich bei genannten Umsetzungen bilden, während in einer weiteren, dieser Arbeit sich anschließenden Mitteilung die Säureadditionsprodukte von

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 297. [2]) Daselbst [2] 72, 511.
[3]) Ber. 40, 206.
[4]) Arch. Pharm. 244, 315.

den in dieser sowie in früheren Arbeiten beschriebenen Hydrazonen abgehandelt werden sollen.

Darstellung und Reinigung der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure. Die nach der früheren Vorschrift[1]) gewonnene Sulfonsäure wurde durch Auskochen mit Wasser von Nebenprodukten befreit und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Dieses bisher noch nicht angewandte Auswaschen mit Alkohol und Äther erwies sich als sehr zweckmäßig, da die Sulfonsäure, im Schwefelsäureexsikkator nachgetrocknet, bedeutend schneller zum konstanten Gewichte kam, wie nach der früheren Methode, bei der die Sulfonsäure wegen ihrer voluminösen Beschaffenheit nur schwer von Feuchtigkeit zu befreien war. Aus der dieser Arbeit sich anschließenden Mitteilung geht hervor, daß eine so gereinigte Sulfonsäure nicht immer zur Darstellung von Hydrazonsalzen ausreichend ist. Zur Darstellung der Hydrazone selbst, die durch Umkristallisieren gereinigt werden können, reicht jedoch eine nach obiger Methode bereitete Sulfonsäure immer aus.

Analysen der Sulfonsäure.

I. 0,1356 g Substanz gaben 0,2614 g CO_2 und 0,0608 g H_2O, entsprechend 52,57 % C und 5,03 % H.

II. 0,1024 g Substanz gaben 0,1972 g CO_2 und 0,0458 g H_2O, entsprechend 52,52 % C und 5,01 % H.

III. 0,1996 g Substanz gaben 0,3846 g CO_2 und 0,0892 g H_2O, entsprechend 52,55 % C und 5,01 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 52,5	52,57	52,52	52,55 %
H = 5,00	5,08	5,01	5,01 „.

Kondensationen der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Aldehyden und Ketonen. Versuche zur Kondensation dieser Sulfonsäuren mit aromatischen Aldehyden liegen in den oben zitierten Abhandlungen[2]) schon vor, doch hatten solche Versuche noch keinen rechten Aufschluß gegeben, ob diese Kondensation nur auf eine Hydrazonbildung zurückzuführen ist, oder ob auch Konden-

[1]) Arch. Pharm. 244, 304.

[2]) Dies. Journ. [2] 72, 511 u. Arch. Pharm. 244, 315.

sationsprodukte von anderer Zusammensetzung entstehen. Um eine Kondensation der Hydrazinsulfonsäure mit Aldehyden und Ketonen zu ermöglichen, ist bei der Kondensation die Einwirkung solcher Agentien nötig, welche die Abspaltung der Sulfongruppe bedingen. Solche Agentien sind Eisessig mit und ohne Mineralsäurezusatz sowie alkoholische Chlorwasser-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die ersten Kondensationsversuche waren durchweg mit Eisessig oder mit Alkohol-Schwefelsäuremischung ausgeführt worden. Genannte Agentien erwiesen sich zuweilen aber als wenig geeignet, da Eisessig die Sulfonsäure nur sehr schwer und erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad vollständig spaltete, während alkoholische Schwefelsäure in einzelnen Fällen entweder gar nicht kristallisierende oder nur sehr schwer fest sich abscheidende Produkte lieferte, was deren Reindarstellung sehr erschwerte. Die Reinheit und gute Kristallisationsfähigkeit der Hydrazonsalze bedingt aber im allgemeinen die Reingewinnung des freien Hydrazons. Liegt kein besonderes reines Hydrazonsalz vor, so gelingt die Darstellung eines analysenreinen Hydrazons nur durch mehrmaliges Umkristallisieren. Nach mehreren resultatlosen Versuchen, besonders beim Cuminol, wurde alkoholische Salzsäure, die durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Alkohol bereitet wurde, zum Abspalten der Sulfongruppe verwandt. Diese alkoholische Salzsäure erwies sich ausnahmslos als bestes Kondensationsmittel, indem die Kondensation relativ rasch (in 1—2 Stunden) beendigt ist und die gebildeten Hydrazonchloride fast alle in alkoholischer Salzsäure schwer löslich waren, mithin gute Ausbeuten ergaben. Eine Ausnahme hiervon machten nur p-Amidobenzaldehyd und p-Dimethylamidobenzaldehyd. Im allgemeinen bilden die Hydrazonchloride kleinkristallinische Produkte, die mit Äther und Petroläther gut nachgewaschen werden können. Alkohol und Wasser sind zum Nachwaschen solcher Produkte gänzlich unbrauchbar. In Alkohol sind sie zu leicht löslich und werden auch durch denselben teilweise hydrolytisch gespalten. Beim Behandeln mit Wasser trat hydrolytische Spaltung ein. Aus den Hydrazonsalzen erhält man durch Übergießen mit wäßrigem Ammoniak die freien Hydrazone, die dann aus geeigneten Lösungsmitteln, meist aus Alkohol

umkristallisiert werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Hydrazone sind gelbe, orange bis braun gefärbte Körper, meist kristallinisch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit Säuren bilden sie dunkelblaue, violettblaue auch wohl dunkelgrüne Säureadditionsprodukte, d. h. Hydrazonsalze.

Praktisch verläuft die Kondensation am besten, wenn man die Sulfonsäure mit dem Aldehyd oder Keton (feste Aldehyde oder Ketone wurden fein gepulvert) in einem Kölbchen mit Alkohol übergießt, so daß die Sulfonsäure eben mit Alkohol bedeckt wird, dann das mit einem Steigrohr versehene Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt und erst, wenn eine innige Mischung der Sulfonsäure mit dem durch den siedenden Alkohol in Lösung gegangenen Aldehyd oder Keton erfolgt ist, das Kondensationsmittel (alkoholische Salzsäure) zufügt. Der Beginn der Kondensation zeigte einen Farbenumschlag von Rot nach Blau oder Violett.

p-Tolyliden-2,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{22}H_{22}N_4 = C_7H_7N{:}NC_7H_6NH.N{:}CHC_6H_4CH_3$. p-Tolylaldehyd[1]) und 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure wurden, wie oben angegeben, in molekularen Mengen kondensiert. Die Kondensation war in 2 Stunden beendet, erkennbar an dem Verschwinden der blutroten Sulfonsäure. Schon in der Wärme scheidet sich das Kondensationsprodukt (Hydrazonchlorid) in kleinkristallinischen Massen aus. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit wurde es abgesaugt und mit Äther und Petroläther nachgewaschen. Das Hydrazonchlorid ist schwarzblau, mikrokristallinisch, gibt mit wäßrigem Ammoniak das Hydrazon, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, bei 180°—181° schmelzende Blättchen bildet.

I. 0,0964 g Substanz gaben 0,2732 g CO_2 und 0,0558 g H_2O, entsprechend 77,29 % C und 6,49 % H.

II. 0,0498 g Substanz gaben 7,4 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 760 mm, entsprechend 16,49 % N.

---

[1]) Gewonnen aus Toluol, CO und HCl nach der Gattermann-Kochschen Synthese.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{22}N_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 77,19	77,29	— %
H = 6,43	6,49	— „
N = 16,38	—	16,49 „.

Isopropylbenzyliden-2,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{24}H_{26}N_4 = C_7H_7N{:}N.C_7H_6NH.N{:}CH.C_6H_4C_3H_7$. Die Gewinnung dieses Hydrazons war die bei weitem schwierigste, führte dadurch aber zu Erfahrungen, die bei der Darstellung aller anderen Körper von Nutzen waren. Nach vergeblichen Versuchen mit Eisessig, der die Sulfonsäure nicht vollständig zu spalten vermochte, wurde alkoholische Schwefelsäure als kondensierendes Agens versucht. Nach 1—2 stündiger Einwirkung von diesem Agens auf die alkoholische Suspension von Cuminol mit 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure trat Kondensation, die am Farbenumschlag kenntlich war, ein, aber die Ausbeute an Hydrazonsulfat war infolge der leichten Löslichkeit dieses Produktes in der Kondensationsflüssigkeit nur gering. Das Hydrazonsalz blieb nach dem Absaugen unrein, so daß beim Übergießen mit Ammoniak dann ein harziges Produkt resultierte. Auch ein Umkristallisieren solcher harziger Produkte war unmöglich. Als 25 prozent. Salzsäure als kondensierendes Agens versucht wurde, konnten mit Ammoniak bei der nachherigen Umsetzung nur harzige Produkte erhalten werden. Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt war, eignete sich ebenfalls nicht zum Kondensieren, da hierbei nur ölige Reaktionsprodukte entstanden. Ein Versuch mit 25 prozent. Salzsäure und Chlorzink gab gute Produkte, die sich aber als zinkhaltig erwiesen, deren Zinkgehalt jedoch durch Auswaschen mit Ammoniak nicht zu beseitigen war. Kristallisiert man schließlich solche zinkhaltige Produkte aus einer Mischung von 7 Teilen Alkohol und 3 Teilen Wasser, so gelangt man in befriedigender Ausbeute zu dem reinen Hydrazon. Da jedoch die Kondensation mit alkoholischer Salzsäure schneller zum Ziele führte, so wurde dieser umständlichere Reinigungsweg wieder verlassen. Glatt verläuft nun die Kondensation, wenn man gleiche Moleküle Cuminol und 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit alkoholischer Salzsäure bei Wasserbadwärme kondensiert. Nach etwa 2 Stunden ist die Konden-

sation beendet. Das Hydrazonchlorid ist blauschwarz, mikrokristallinisch und liefert nach dem Übergießen mit wäßrigem Ammoniak das freie Hydrazon, welches aus verdünntem Alkohol in sternförmigen Kristallgebilden erhalten wird, deren Einzelkristalle derb geformt und braun gefärbt sind, eine kürbisähnliche Form zeigen und bei 137° schmelzen.

I. 0,1192 g Substanz gaben 0,3394 g CO_2 und 0,0764 g H_2O, entsprechend 77,65 % C und 7,15 % H.

II. 0,1554 g Substanz gaben 20,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 761 mm, entsprechend 15,19 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{20}N_4$:		Gefunden: I.	II.
C =	77,84	77,65	— %
H =	7,02	7,15	— „
N =	15,14	—	15,19 „
	100,00.		

m-Chlorbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{21}H_{19}N_4Cl = C_7H_7N{:}N.C_7H_6NH.N{:}CH.C_6H_4Cl$. Dieses Hydrazon wurde, da es bei den hier beschriebenen Kondensationsversuchen eines der ersten dargestellten Produkte war, noch in Eisessigsuspension unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure aus m-Chlorbenzaldehyd[1]) und Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure dargestellt. Nach 8 Stunden war die Kondensation beendet. Das Hydrazonsulfat bildete ein bronzegrünes, mikrokristallinisches Pulver. Das mit wäßrigem Ammoniak aus dem Sulfat bereitete freie Hydrazon wurde aus Alkohol wiederholt umkristallisiert und lieferte hell orange gefärbte, sehr leichte, seidenweiche Kristalle die bei 140° schmolzen. Das wiederholte Umkristallisieren erwies sich als nötig, da die ersten Analysen ein Minus an Chlor und ein Plus an Kohlenstoff zeigten.

I. 0,1054 g Subst. gaben 0,2682 g C und 0,0528 g H, entsprechend 69,49 % C und 5,61 % Cl.

II. 0,1494 g Substanz gaben 0,0444 g AgCl, entsprechend 9,76 % Cl.

III. 0,1920 g Substanz gaben 26,8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 759 mm, entsprechend 15,71 % N.

---

[1]) Der m-Chlorbenzaldehyd wurde, vom m-Nitrobenzaldehyd ausgehend, durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl, Diazotieren, Eintragen in Cu_2Cl_2-Lösung, Übertreiben mit Wasserdampf und Destillation bei 716 mm erhalten.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_4Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 69,53	69,40	—	— %
H = 5,24	5,6	—	— „
N = 15,44	—	15,71	— „
Cl = 9,79	—	—	9,76 „
100,00.			

m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{21}H_{19}N_4Br = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CH.C_6H_4Br$. Schon J. Tröger, G. Warnecke und F. Schaub[1]) hatten die Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure mit m-Brombenzaldehyd kondensiert und hierbei sowohl ein sehr schön kristallisiertes Säureprodukt, als auch durch Umsetzen des Säureproduktes mit Ammoniak ein aus Alkohol vorzüglich kristallisierendes Produkt von Schmelzp. 137° erhalten. Das früher analysierte Säureprodukt hatte bei der Analyse Werte ergeben, die sich mit einem Hydrazonsulfat nicht in Einklang bringen ließen. Der Grund hierfür findet sich in der nächstfolgenden Arbeit von uns erwähnt und ist dort auch gezeigt, daß man zu einem analysenreinen Hydrazonsulfat gelangen kann. Etwas günstiger waren bei den früheren Versuchen die analytischen Daten für das freie Hydrazon, doch wurden hier durchgehends zu niedere Bromwerte erhalten. Bei der Wiederholung dieser Versuche zeigte es sich, daß der letztgenannte Fehler nur schwierig zu umgehen ist, denn erst nach fünffachem Umkristallisieren des freien Hydrazons aus Alkohol mit geringem Benzolzusatz stimmte bei einem auf diese Weise gereinigten Produkte der gefundene Bromgehalt mit der Theorie überein. Ein Benzolzusatz erwies sich, wie Versuche auf Uhrgläsern zeigten, deshalb von Vorteil, weil dadurch die harzigen Nebenprodukte in Lösung blieben, die in Benzol leichter löslich sind wie das Hydrazon. Die Darstellung des Hydrazonsulfates und des freien Hydrazons wurde analog wie bei dem Chlorbenzylidendimethylazobenzolhydrazon ausgeführt. Der zur Kondensation benutzte m-Brombenzaldehyd war analog dem Chlorbenzaldehyd dargestellt und hatte bei der Analyse den richtigen Bromgehalt gezeigt. Das Hydrazonsulfat bildete ein dunkelgrünes kristallinisches Pulver, das freie Hydrazon leichte, hellorange gefärbte

[1]) Arch. Pharm. 244, 323—325.

Blättchen von Schmelzp. 137° (stimmt mit der früheren Angabe überein).

I. 0,1446 g Substanz gaben 0,3290 g CO_2 und 0,0553 g H_2O, entsprechend 62,05 % C und 4,29 % H.
II. 0,1004 g Substanz gaben 0,2282 g CO_2 und 0,0384 g H_2O, entsprechend 61,99 % C und 4,28 % H.
III. 0,1614 g Subst. gaben 0,0744 g AgBr, entsprechend 19,62 % Br.
IV. 0,2132 g Subst. gaben 0,0982 g AgBr, entsprechend 19,60 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_4Br$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 61,92	62,05	61,99	—	— %
H = 4,67	4,28	4,27	—	— „
Br = 19,66	—	—	19,62	19,60 „.

p-Oxybenzyliden-2,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{21}H_{20}N_4O = C_7H_7N{:}N.C_7H_6NH.N{:}CHC_6H_4OH$. Als dieses Hyrazon aus p-Oxybenzaldehyd und 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure in Eisessig oder Alkohol-Schwefelsäuresuspension kondensiert wurde, war die Kondensation erst nach 24stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Bei Darstellung dieses Hydrazons und der beiden letztgenannten Hydrazone läßt sich aber die Reaktionszeit wesentlich abkürzen, wenn man in alkoholischer Salzsäure kondensiert. Für das vorstehende Hydrazon war die Reaktion dann bereits schon in einer Stunde vollendet. Das Säureprodukt war ein dunkelgraublaues Kristallpulver, das mit wäßrigem Ammoniak aus dem Säureprodukte freigemachte Hydrazon gab, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, braune, bei 202°—203° schmelzende Blättchen.

I. 0,1243 g Substanz gaben 0,3322 g CO_2 und 0,0657 g H_2O, entsprechend 72,95 % C und 5,93 % H.
II. 0,1598 g Substanz gaben 22,4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 758 mm, entsprechend 16,27 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4O$:	Gefunden: I.	II.
C = 73,25	72,95	— %
H = 5,81	5,93	— „
N = 16,28	—	16,27 „.

p-Dimethylamidobenzyliden-2,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{23}H_{25}N_5 = C_7H_7N{:}N.C_7H_6NH.N{:}CH.C_6H_4N(CH_3)_2$. Man gelangt zu dem Salz des genannten Hydrazons, wenn man p-Dimethylamidobenzaldehyd und 2,3′-

Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure in alkoholischer Salzsäure eine Stunde lang bei Wasserbadwärme erhitzt. Das Säureadditionsprodukt des Hydrazons zeigte keine kristallinische Beschaffenheit, sondern war schlammig und schwer absaugbar. Bezüglich der Ausbeute war es von Vorteil, nach beendigter Kondensation ein Gemisch von 1 Teil Alkohol und 3 Teilen Äther zuzufügen. Reiner Äther konnte hierzu nicht verwendet werden, weil er sich mit der alkoholischen Salzsäure nicht mischte. Das mit wäßrigem Ammoniak aus dem Säureprodukt hergestellte Hydrazon wurde zweimal aus verdünntem Alkohol (7 Teile Alkohol + 3 Teile Wasser) gereinigt. Man erhält so ein orangefarbiges Pulver, das unter Sintern und Zersetzung bei 154°—155° schmilzt.

I. 0,0640 g Substanz gaben 0,1750 g CO_2 und 0,0392 g H_2O, entsprechend 74,57 % C und 6,86 % H.

II. 0,0736 g Substanz gaben 12,5 ccm N feuchten Stickstoff bei 23° und 755 mm, entsprechend 18,89 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{25}N_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 74,39	74,57	— %
H = 6,74	6,86	— „
N = 18,87	—	18,89 „.

p-Amidobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzolhydrazon, $C_{21}H_{21}N_5 = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CHC_6H_4NH_2$. Dieses Hydrazon wurde aus der Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure und p-Amidobenzaldehyd analog dem vorigen Hydrazon dargestellt. Das Säureprodukt ist amorph, dunkelgrün und in Alkohol mit schön grüner Farbe löslich. Das freie Hydrazon ist ein orangefarbiges amorphes Pulver, das unter Sinterung und Zersetzung bei 188°—190° schmilzt.

I. 0,0624 g Substanz gaben 0,1684 g CO_2 und 0,0342 g H_2O, entsprechend 73,60 % und 6,14 % H.;

II. 0,0858 g Substanz gaben 15,7 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 758 mm, entsprechend 20,51 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 73,47	73,60	— %
H = 6,12	6,14	— „
N = 20,41	—	20,51 „.

Im Nachstehenden soll nun gleich gezeigt werden, daß eine Kondensation der Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure

außer mit aromatischen Aldehyden, auch mit aromatischen und aliphatischen Ketonen, sowie auch mit einem heterocyklischen Aldehyd, dem Furfurol gelingt. In der Fettreihe ließen sich bisher die Versuche nicht weit ausdehnen, weil infolge der großen Löslichkeit der Säureadditionsprodukte der bei der Kondensation gebildeten Hydrazone eine Reingewinnung erschwert oder unmöglich gemacht wird.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Furfurol. Erst nach vielen Fehlversuchen gelang es, zu einem kristallinischen Hydrazon zu kommen, dessen Stickstoffgehalt annähernd der Theorie entsprach, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt aber noch unbefriedigende Werte gaben. Es scheint jedoch, als wenn diese Differenzen auf dem Hydrazon noch anhaftende Verunreinigungen zurückzuführen sind, deren Entfernung wohl noch gelingen dürfte, denn Versuche, die von J. Tröger und O. Müller (siehe frühere Arbeit) mit Azobenzolhydrazinsulfonsäure und Furfurol ausgeführt sind, hatten ein Hydrazon ergeben, das gut kristallisierte und dessen analytische Befunde mit der Theorie übereinstimmen. Sobald auch bei diesem Körper die Reindarstellung gelingen wird, soll hierüber weiter berichtet werden.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit aromatischen und aliphatischen Ketonen.

Benzophenon-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{27}H_{24}N_4 = C_7H_7N : NC_7H_6NH . N : C(C_6H_5)_2$. Als Benzophenon mit der Sulfonsäure in molekularen Mengen mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure kondensiert wurde, resultierte ein mikrokristallinisches stahlblaues bezw. schwarzblaues Säureprodukt, das mit Ammoniak umgesetzt, das freie Hydrazon lieferte. Dieses gab aus Alkohol ein kleinkristallinisches Produkt, das unter dem Mikroskop aus scharfkantigen sechsseitigen Prismen verschiedener Länge bestand, von rotoranger Farbe war und den Schmelzp. 137° besaß.

I. 0,0684 g Substanz gaben 0,2011 g CO_2 und 0,0367 g H_2O, entsprechend 80,18 % C und 6,01 % H.

II. 0,1026 g Substanz gaben 0,3016 g CO_2 und 0,0538 g H_2O, entsprechend 80,17 % C und 5,87 % H.

III. 0,0800 g Substanz gaben 9,8 ccm Stickstoff bei 21° und 756 mm, entsprechend 13,905 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{27}H_{24}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 80,20	80,18	80,17	— %
H = 5,94	6,01	5,87	— „
N = 13,86	—	—	13,86 „.

Außer dieser Kristallform kamen noch drei abweichende Formen vor. Die eine in lockeren goldglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 128°—129°, die besonders schön aus dem Hydrazonsulfate aus mäßig konzentrierter alkoholischer Lösung herauskamen. Eine andere Form wurde als grobkörniges Pulver, das aus harten bräunlichen Oktaedern bestand und bei 134° schmolz, erhalten. Die bei 128°—129° schmelzende Form ging beim Umkristallisieren zum großen Teil in die zuletzt beschriebene Form über. Daß dieser Körper kein Isomeres des zuerst beschriebenen Hydrazons ist, beweisen zahlreiche Analysen, deren C- und H-Gehalt auf eine Verbindung + $^1/_2$ H_2O stimmen. Da aber nach 5 Stunden bei 110° im Trockenschrank keine Gewichtsabnahme stattfand, so war die Annahme, daß es sich um eine wasserhaltige Form handeln könne, ausgeschlossen. Bei freiwilligem Verdunsten des Alkohols blieben kugelige Kristallkomplexe zurück, deren Einzelkristalle flach zusammengedrückte ovale Form besaßen, gelb gefärbt waren und bei 134° schmolzen. Neben dieser Form trifft man dann die oktaedrische Form an. Letztere Form kann für sich allein erhalten werden, aber die Trennung der beiden anderen Modifikationen von dieser ließ sich zwar mechanisch ausführen, doch konnten auf diese Weise nur Mengen ausgesucht werden, die wohl zur Schmelzpunktsbestimmung, nicht aber zur Analyse ausreichend waren. Die Frage nach diesen verschiedenartigen Kristallformen ist daher vorläufig noch nicht entschieden.

Benzil-2,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{42}H_{38}N_8$ = $(C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N)_2:C_2(C_6H_5)_2$. 2 Mol. Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure und 1 Mol. Benzil wurden mit alkoholischer Salzsäure kondensiert. Bei gleichen Molekülen der Komponenten war unverändertes Benzil nachzuweisen, das im Reaktionsprodukte durch seine weißen Nadeln kenntlich war

und bei 95° schmolz. Ein eventueller Überschuß an Benzil läßt sich auch durch Nachwaschen mit Petroläther entfernen. Die beiden im Benzil enthaltenen Carbonylgruppen sind also beide in Reaktion getreten. Das aus dem Säureprodukte frei gemachte Hydrazon wurde aus einer Mischung von einem Teile Chloroform und 3 Teilen Alkohol kristallisiert, da reiner Alkohol lackartige Rückstände gab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus genanntem Gemisch war das Hydrazon analysenrein und bildete rechteckige, orange gefärbte Tafeln, die bei 141°—142° schmolzen.

I. 0,1510 g Substanz gaben 0,4278 g CO_2 und 0,0760 g H_2O, entsprechend 77,26 % C und 5,64 % H.

II. 0,1400 g Substanz gaben 21,5 ccm feuchten Stickstoff bei 28° und 750 mm, entsprechend 17,22 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{42}H_{38}N_8$:	Gefunden: I.	II.
C = 77,06	77,26	— %
H = 5,81	5,64	— „
N = 17,13	—	17,22 „.

Aceton-3,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $C_{17}H_{20}N_4 = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:C(CH_3)_2$. Bei der Kondensation der Sulfonsäure mit Aceton in alkoholischer Salzsäure resultierte ein schwärzliches mikrokristallinisches Hydrazonchlorid in guter Ausbeute. Die Reindarstellung des freien Hydrazons war aber eine der schwierigsten, die erst nach vielen Fehlversuchen fast durch Zufall gelang. Nach der üblichen Methode wurde das Hydrazinchlorid mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt, gab aber nur harzige braune Massen. Da sich das Säureprodukt nur schwer mit Wasser benetzte, so wurde eine Umsetzung mit alkoholischem Ammoniak versucht. Das Hydrazon ging hierbei in Lösung und fiel, wenn Wasser bis zur Trübung zugegeben wurde, sofort kristallinisch aus. So gelang es, das Hydrazon in guter Ausbeute zu erhalten und dann von beigemengtem Chlorammon durch Waschen mit Wasser zu befreien. Nochmaliges Umkristallisieren gab dann das reine Hydrazon in bräunlichen flachen ovalen, bei 125° schmelzenden Kriställchen.

I. 0,1204 g Substanz gaben 0,3228 g CO_2 und 0,0766 g H_2O, entsprechend 73,12 % C und 7,13 % H.

II. 0,1368 g Substanz gaben 0,3654 g CO_2 und 0,0870 g H_2O, entsprechend 73,05 % C und 7,13 % H.

III. 0,1006 g Substanz gaben 18,3 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 754 mm, entsprechend 20,13 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{20}N_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C = 72,86		73,12	73,05	— %
H = 7,14		7,13	7,13	— „
N = 20,00		—	—	20,13 „.

In dieser Arbeit ist gezeigt worden, daß Aldehyde bezw. Ketone mit der Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure nur unter Hydrazonbildung sich kondensieren. In einer an diese Arbeit sich anschließenden Mitteilung, die über die Säureadditionsprodukte solcher Hydrazone handelt, ist weiter eine Erklärung dafür gebracht, wie es möglich gewesen ist, daß bei früheren Kondensationsversuchen auch Kondensationsprodukte von gutem Aussehen erhalten werden konnten, deren Zusammensetzung nicht auf Hydrazone stimmte. Solche vermeintliche Kondensationsprodukte[1]) sind aus der Literatur zu streichen. Nachdem durch die Untersuchungen von J. Tröger und G. Puttkammer[2]) die Konstitution der roten Sulfonsäure als 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure festgelegt ist, sind die in der früheren Arbeit[3]) mit Benzaldehyd, m- und p-Nitrobenzaldehyd und o-Oxybenzaldehyd erhaltenen Kondensationsprodukte als: Benzyliden-, m-(p)-Nitrobenzyliden-, o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazone zu bezeichnen.

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 520; ferner Arch. Pharm. 244, 322—323.
[2]) Ber. 40, 206.
[3]) Arch. Pharm. 244, 315.

Über Säureadditionsprodukte von 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazonen (m-Toluolazo-m-toluolhydrazonen);

von

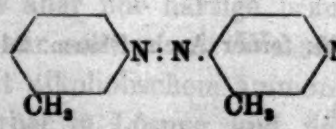
J. Tröger und Georg Puttkammer.

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die von J. Tröger und W. Hille[1]) beim Einleiten von schwefliger Säure in die aus m-Toluidin bereitete Diazolösung erhaltene blutrote, so gut wie wasserunlösliche Sulfonsäure erwies sich nach den Untersuchungen von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling[2]) als eine Toluolazotoluolhydrazinsulfonsäure von der Formel:

$$CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3)NH.NH.SO_3H.$$

Diese auf Grund eines eingehenden Studiums aufgestellte Formel fand ihre Bestätigung in dem synthetischen Aufbau dieser Sulfonsäure, die von J. Tröger und G. Puttkammer[3]) in einer früheren Mitteilung beschrieben ist. Hiernach ist diese Sulfonsäure als eine 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure oder m-Toluolazo-m-toluolhydrazinsulfonsäure:



aufzufassen. Ihr Hydrazincharakter wird durch ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien bestätigt. Behandelt man eine wäßrige Lösung eines Alkalisalzes dieser Sulfonsäure in der Wärme mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so geht sie unter Verlust der beiden Wasserstoffatome der Hydrazingruppe in die wasserlösliche gelb gefärbte 2,3'-Dimethylazobenzol-4-

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 297. [2]) Daselbst [2] 72, 512.
[3]) Ber. 40, 210.

diazosulfonsäure, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3)N:N.SO_3H$ bezw. ihr Alkalisalz über und diese läßt sich beim Digerieren mit Schwefelammon in gelinder Wärme wieder zu der Hydrazinsulfonsäure reduzieren. Die Anwesenheit einer Hydrazingruppe ergibt sich ferner aus der Silberspiegebildung, die erfolgt, wenn man die Hydrazinsulfonsäure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung schwach erwärmt. Weitere Beweise für den Hydrazincharakter sind das bei Einwirkung von salpetriger Säure entstehende Azid und die Hydrazonbildung bei Einwirkung von Aldehyden und Ketonen. Sowohl bei der Azid-, als auch bei der Hydrazonbildung, die im Sinne der nachstehenden Gleichungen verlaufen:

I. $C_7H_7.N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3H + NOOH =$

$$H_2O + H_2SO_4 + C_7H_7N:N.C_7H_6.N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}.$$

II. $C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3H + C_6H_5COH =$
$C_7H_7.N:N.C_7H_6NH.N:CHC_6H_5.H_2SO_4$,

wird die Sulfongruppe infolge von Hydrolyse als Schwefelsäure abgespalten, indem sich diese Säure bei der Hydrazonbildung direkt an das Hydrazon anlagert und damit eine salzartige Verbindung liefert. Über Kondensationsversuche der Hydrazinsulfonsäure ist bereits in einer früheren Mitteilung[1]) berichtet worden. Es sind in dieser Arbeit verschiedene Hydrazone, die mit aromatischen Aldehyden erhalten wurden, beschrieben. Die Kondensation führt aber, wie schon erwähnt, nicht direkt zu den Hydrazonen, sondern vielmehr zunächst zu ihren Schwefelsäureverbindungen, die durchweg in gut kristallinischem Zustande, tiefblau oder cantharidengrün gefärbt, erhalten werden und aus denen wäßriges oder gasförmiges Ammoniak die Hydrazone frei macht. In Äther, Benzol, Aceton sind die erwähnten Schwefelsäureverbindungen fast unlöslich, Alkohol löst sie unter partieller hydrolytischer Spaltung, am besten löst sie Eisessig mit tief violetter oder blauer Farbe, während Wasser diese Schwefelsäureverbindungen in Hydrazon und Säure spaltet. Diese durch Wasser eintretende Spaltung ist nicht vollständig, da die in Wasser unlöslichen Hydrazone eine Schutzschicht um das noch nicht durch Wasser

[1]) Arch. Pharm. 244, 315 f.

gespaltene Produkt bilden. Eine vollständige Hydrolyse erzielt man jedoch, wenn man die Schwefelsäureverbindungen vor der Behandlung mit Wasser mittels Alkohols oder Eisessigs durchfeuchtet. Hierdurch erklärt sich auch die auffallende Erscheinung, daß wäßriges Ammoniak die Säureverbindungen leicht in freie Hydrazone verwandelt, während dies mit Kali- oder Natronlauge kaum oder nicht gelingt. Das von dem wäßrigen Ammoniak abgegebene Ammoniakgas durchdringt die Produkte und setzt sie deshalb vollständiger um. Es genügt schon, mit einem geöffneten Ammoniakgefäß, das wäßriges Ammoniak enthält, in die Nähe solcher Schwefelsäureverbindungen zu kommen, um den durch die Bildung von freiem Hydrazon hervorgerufenen Farbenumschlag von Violett nach Orange wahrnehmen zu können. Eine solche, durch Ammoniak bedingte Umwandlung läßt sich vorzüglich verfolgen, da die freien Hydrazone meist orange, selten gelb oder rot, ihre Säureprodukte aber stahlblau, violett oder cantharidengrün gefärbt sind. Natürlich sind die freien Hydrazone gegen Säurenebel ebenso empfindlich, wie ihre Säureprodukte gegen Ammoniakdämpfe, und man kann durch abwechselndes Nähern von Ammoniak und von Salzsäure ein fortwährendes Farbenspiel bei solchen Produkten erzielen.

Nachdem durch die früheren Arbeiten der Hydrazincharakter der Sulfonsäure festgestellt war, ließ sich die Kondensation derselben mit Aldehyden und Ketonen nur durch eine Hydrazonbildung unter gleichzeitiger hydrolytischer Spaltung erklären, und mußten somit in den eigentlichen dunkel gefärbten Kondensationsprodukten Säureadditionsprodukte solcher Hydrazone von der allgemeinen Formel $C_7N_7N:N.C_7H_6NH.N:CH.R$ vorliegen. Außer dem Hydrazinrest enthalten diese Hydrazone keine direkt basischen Gruppen, und da unseres Wissens Beispiele mineralsaurer Salze von Hydrazonen nicht bekannt sind, so war es um so auffallender, daß gerade bei diesen Hydrazonen eine so ausgesprochene Neigung zur Salzbildung bestand. Diese Salzbildung zeigen diese Hydrazone auch organischen Säuren gegenüber, wenn diese in nicht zu verdünnter Lösung vorliegen. Die basischen Eigenschaften der Hydrazone lassen sich vielleicht am ehesten durch den Einfluß des Azorestes auf die benachbarte Hydrazingruppe

erklären. Eine Beobachtung im entgegengesetzten Sinne machten Bamberger und Djerdjian[1]) bei den Hydrazonen des p-Nitrophenylhydrazins, die durch die Nitrogruppe saure Eigenschaften annehmen und in Kalilauge unter Farbenumschlag löslich sind. Die ersten Kondensationsversuche von Hydrazinsulfonsäuren mit Aldehyden liegen von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling[2]) vor, die Salicylaldehyd in Gegenwart von Alkohol und etwas Schwefelsäure mit der Toluolazotoluolhydrazinsulfonsäure kondensierten und hierbei nach der Umsetzung des kristallinischen Reaktionsproduktes mit Ammoniak zu einer kristallinischen Verbindung gelangten, in der sie auf Grund ihrer Analysen eine Kondensation zwischen 2 Mol. Sulfonsäure und 1 Mol. Salicylaldehyd unter Abspaltung von Schwefelsäure und Wasser, analog der Bildung von Diamidotriphenylmethan aus Benzaldehyd, Anilin und Chlorzink, vermuteten.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix} + 2C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3H + H_2O =$$

$$2H_2SO_4 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH(C_7H_6N:N.C_7H_6NH.NH_2)_2\end{matrix}.$$

Dieses Kondensationsprodukt sollte sich nun mit einem Molekül der gebildeten Schwefelsäure zu einem Sulfat umgesetzt haben. Hiernach wäre die Kondensation nicht unter Hydrazonbildung verlaufen, eine Vermutung, die entschieden näher lag, die sich aber mit den damaligen analytischen Werten nicht in Einklang bringen ließ. Auf Grund der obigen, der früheren Mitteilung entnommenen Reaktionsgleichung hätte also 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Toluolazotoluolhydrazin sich kondensiert, indem hierbei nicht die Wasserstoffatome des Hydrazins, sondern der Toluolkerne in Reaktion mit dem Aldehydsauerstoffatom getreten wären. Diese frühere Annahme oder besser Vermutung hat sich aber als falsch erwiesen, und die früher ermittelten Zahlenwerte, die zur Aufstellung der obigen Formel geführt hatten, finden ihre Erklärung in der teilweise bei der Verarbeitung und Reinigung

[1]) Ber. 33, 536.
[2]) Dies. Journ. [2] 72, 520.

der Produkte auftretenden hydrolytischen Spaltung. Zur Aufklärung dieses Punktes sind dann im Anschluß an obige Versuche von J. Tröger, G. Warnecke und F. Schaub[1]) weitere Kondensationsversuche mit verschiedenen Aldehyden ausgeführt worden. Diese Kondensationen wurden in Eisessig oder Alkohol unter Zugabe kleiner Mengen von konzentrierter Schwefelsäure bewerkstelligt. Man gelangte so zu Produkten von vorzüglichem Aussehen, deren Analysenwerte fast durchweg unbefriedigend waren. Teils stimmten die für Schwefelsäure ermittelten Werte auf ein Sulfat eines aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Hydrazin entstehenden Kondensationsproduktes, teils auf Sulfate von Hydrazonen. Die aus den verschiedenen Sulfaten durch Ammoniak erhaltenen Verbindungen stimmten aber nach einer entsprechenden Reinigung immer in ihren Analysenwerten auf Hydrazone. Diese Tatsache ist dann noch durch weitere Versuchsreihen von uns bestätigt worden, und finden sich weitere Hydrazone in der vorangehenden Mitteilung beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun festgestellt werden, weshalb die früheren Analysen derart schwankende Werte ergaben, und sollte ferner geprüft werden, ob auch andere Säuren als Schwefelsäure mit den Hydrazonen Salze zu bilden vermögen, da bei den bisherigen Untersuchungen nur Sulfate dargestellt worden waren. Diese Aufgabe ließ sich nun auf drei verschiedenen Wegen lösen. Erstens wurde versucht, durch Kondensation der Sulfonsäure mit Aldehyden zu analysenreinen Produkten zu gelangen. Zweitens wurde die Anlagerung der Mineralsäure an das analysenreine Hydrazon versucht, und drittens wurde das freie Dimethylazobenzolhydrazin durch Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, dargestellt und dieses mit einem Aldehyd kondensiert. Bislang war eine solche Spaltung der Sulfonsäure in Hydrazin und Schwefelsäure zwar schon wiederholt versucht worden, hatte zu öligen Reaktionsprodukten in schlechter Ausbeute geführt, doch hatten Analysen von Hydrazinchlorhydraten keine stimmenden Werte ergeben, so daß weitere Versuche in dieser Richtung früher unterblieben waren. So leicht die Lösung der Aufgabe bei

[1]) Arch. Pharm. 244, 312.

dem vorzüglichen Aussehen der Säureadditionsprodukte auch schien, so bereitete sie doch recht viel Mühe, und nur immer wieder erneute Versuche nebst einem großen Analysenmaterial führten schließlich zur Erreichung des gesteckten Zieles. Die vielen, scheinbar nebensächlichen Bedingungen, die bei der Herstellung analysenreiner Produkte eingehalten werden mußten, erklären jetzt die früheren unbefriedigenden Resultate vollkommen. Schon die Reinheit der als Ausgangsmaterial dienenden Hydrazinsulfonsäure war bestimmend für die Gewinnung reiner Kondensationsprodukte. Die von J. Tröger und F. Schaub[1]) empfohlene Reinigung der Hydrazinsulfonsäure durch Auskochen mit Wasser war häufig ungenügend und nur als Vorreinigung zu betrachten. Völlig rein erhält man die Hydrazinsulfonsäure erst über ihr Natriumsalz. Mit reichlich Wasser fein angeriebene Sulfonsäure wird zu diesem Zwecke mit einer wäßrigen Lösung von kohlensaurem Natrium bis zum Farbenumschlag der blutroten Sulfonsäure in das gelbe Natriumsalz versetzt, dann erwärmt man das Ganze auf dem Wasserbade, bis Lösung des Natriumsalzes erfolgt ist, filtriert die Lösung noch heiß und fällt aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure die Sulfonsäure wieder aus. Das Kochen der Lösung des Natriumsalzes ist streng zu vermeiden, da wohl die wasserunlösliche Sulfonsäure das Kochen mit Wasser verträgt, nicht aber ein Kochen ihrer Natriumsalze zulässig ist. Beim längeren Kochen, ein Fall, der bei Verarbeitung größerer Salzmengen leicht eintreten kann, wird die Alkalisalzlösung zersetzt, und man erhält dann beim nachherigen Ansäuern eine sehr unreine Hydrazinsulfonsäure, oder wenn das Kochen zu lange ausgedehnt war, gar keine oder eine geringere Fällung der Säure.[2])

Nachstehend finden sich die Analysenwerte einer in obiger Weise gereinigten 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure.

---

[1]) Arch. Pharm. 244, 304.

[2]) Daß die rote Sulfonsäure beim Erhitzen ihrer Alkalisalzlösungen, ja sogar schon durch starke Alkalilaugen zersetzt wird, wurde schon bei den früheren Arbeiten beobachtet, sie gleicht hier in vieler Beziehung dem Methylorange.

I. 0,1856 g Substanz gaben 0,2614 g CO_2 und 0,0608 g H_2O, entsprechend 52,57 % C und 5,03 % H.

II. 0,2282 g Subst. gaben 0,1664 g $BaSO_4$, entsprechend 10,01 % S.

III. 0,2908 g Subst. gaben 0,2128 g $BaSO_4$, entsprechend 10,04 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 52,5	52,57	—	— %
H = 6,0	5,03	—	— „
S = 10,0	—	10,01	10,04 „.

Besonders wichtig war es, daß die analysierte Sulfonsäure einen genauen Schwefelgehalt zeigte, da Sulfonsäuren mit zu hohem Schwefelgehalt, wie es beim Auskochen mit Wasser allein stets der Fall ist, (Auch J. Tröger und F. Schaub fanden einen zu hohen Schwefelgehalt, S = 10,35, 10,63 %), sehr leicht zu weiterer Spaltung bei der Kondensation neigten. Bei den Kondensationsversuchen mit Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Zimtaldehyd, die mit einer zu viel Schwefel enthaltenden Sulfonsäure unternommen worden waren, gelang es, in Eisessig unlösliche Nebenprodukte zu isolieren und zu analysieren. Die Analysenwerte solcher Nebenprodukte stimmten annähernd mit denen von Produkten überein, die bei Versuchen erhalten worden waren, welche die Abspaltung der SO_3H-Gruppe aus der Sulfonsäure mit Eisessig-Salzsäure bezweckten und deren Analysen nicht auf das vermutete Chlorhydrat des Dimethylazobenzolhydrazins, $C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH_2.HCl$, stimmten. Wahrscheinlich ist in beiden Fällen eine zu weit gehende Spaltung eingetreten.

Die Kondensationsversuche, die zu den nachstehend beschriebenen Produkten führten, wurden in folgender Weise durchgeführt. Die analysenreine, möglichst fein mit Eisessig verriebene Sulfonsäure wurde mit dem Aldehyde in molekularen Mengen auf dem Wasserbade, oder wenn die Reaktion schwerer eintrat, im Ölbade im Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohre erwärmt. Gibt man zu dem Gemisch von Aldehyd und Sulfonsäuren HCl, HBr, HJ, H_3PO_4 in Eisessiglösung im Überschuß, so erhält man nicht, wie bei Anwendung von Eisessig allein, die Sulfate der Hydrazone, sondern deren Chlorhydrate, Bromhydrate usw. Bei den Sulfaten hätte nach der Gleichung:

$$C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3H + COH.R =$$
$$C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CHR + H_2SO_4,$$

die abgespaltene Schwefelsäure schon zur Bildung von Sulfaten genügen müssen. In der Tat tritt, wie auch frühere Versuche[1]) lehrten, beim Erwärmen von Sulfonsäure und Aldehyd in Eisessigsuspension eine Kondensation unter Bildung eines Hydrazonsulfates ein, doch kann hierbei die schon erwähnte, zu weit gehende Spaltung sehr leicht vor sich gehen. Eine solche Nebenreaktion vermeidet man, wenn man von vornherein der Eisessigsuspension noch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugibt. Um nun ein Reaktionsprodukt von einem eventuell beigemengten Nebenprodukte zu befreien, lag es nahe, eine Reinigung durch Umkristallisieren zu versuchen. Eisessig ausgenommen, sind diese Säureadditionsverbindungen der Hydrazone in den meisten üblichen Lösungsmitteln unlöslich oder sie lösen sich in solchen unter weitgehender hydrolytischer Spaltung. Aber auch Eisessig löst, trotz der äußerst dunklen Färbungen der Lösungen, die meisten Produkte recht schwer und wirkt auch hierbei schwach hydrolytisch. Dies wurde durch wiederholtes Umkristallisieren eines Kondensationsproduktes, nämlich des Benzylidendimethylazobenzolhydrazonsulfates, bewiesen. Jede erneute Kristallisation gab ein Produkt, das 1—2% Schwefelsäure weniger enthielt, ein Beweis also dafür, daß hierbei Schwefelsäure abgespalten wurde. Erst beim Umkristallisieren aus schwach schwefelsäurehaltigem Eisessig gelang es, die hydrolytische Spaltung zurückzudrängen und so reine Produkte zu erhalten. Zuweilen gelang auch ein Umkristallisieren aus Nitrobenzol unter Zugabe derjenigen Säure, deren Hydrazonsalz zu reinigen war. Da bei sämtlichen Produkten, die in dieser Arbeit beschrieben sind, die Menge der von Hydrazon[2]) aufgenommenen Säure ermittelt werden sollte, so wurde nur diese durch die Analyse festgestellt. Da das analytische Material infolge der vielen, zunächst nicht immer gleich zu dem gewünschten Ziele führenden Versuche außerordentlich umfangreich wurde, so lag

[1]) Arch. Pharm. 244, 317.

[2]) Die Eigenschaften und Analysen der freien Hydrazone finden sich schon in der vorangehenden Mitteilung, sowie in einer früheren, oben schon zitierten Arbeit zusammengestellt.

es wohl nahe, eine solche Säurebestimmung zu vereinfachen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche, z. B. Zerlegung der Säureprodukte mit wäßrigem Ammoniak und titrimetrische Bestimmung der Säure in der vom freien Hydrazon durch Filtrieren getrennten Flüssigkeit mittels einer geeigneten maßanalytischen Methode, lieferten nur selten richtige Werte, und erwies sich als einziges zuverlässiges Verfahren nur die Zerstörung der Säureprodukte nach Carius im Bombenrohre mit Salpetersäure.

Säureadditionsprodukte des o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazons. Speziell am Salicylaldehyd wurden, seiner guten Kondensierbarkeit halber, die Bedingungen ermittelt, unter denen es gelingt, analysenreine Produkte zu erhalten. Wie schon erwähnt, lieferten die ersten Kondensationsversuche, infolge nicht absolut reiner Sulfonsäure, recht unbefriedigende Analysenwerte. Nach Beseitigung dieser Fehlerquelle wurde unter den verschiedensten Bedingungen kondensiert, aber stets resultierten Produkte, die auf Grund der Analysen als Salze des Hydrazons mit Mineralsäuren aufgefaßt werden mußten. In keinem einzigen Falle hatte eine Kondensation von 2 Mol. Sulfonsäure mit 1 Mol. Aldehyd im Sinne der Formel:

$$OH.C_6H_4.CH(C_7H_6N:N.C_7H_6NH.NH_2)_2 + 1 \text{ Mol. Säure}$$

stattgefunden. Es sind daher die früheren Angaben[1]) als unrichtig zu bezeichnen.

o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{21}H_{21}N_4OCl = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CH.C_6H_4(OH).HCl$. Molekulare Mengen der Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure und Salicylaldehyd wurden in Eisessig-Chlorwasserstoff unter kräftigem Durchschütteln auf dem Wasserbade im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt. Nach etwa vier Stunden war die Kondensation beendet, da Sulfonsäure nicht mehr nachzuweisen war. Am schnellsten führt man diesen Nachweis mikroskopisch, oder man übergießt zu diesem Zwecke eine Probe des abgesaugten Reaktionsproduktes mit wäßrigem Ammoniak, filtriert vom freien Hydrazon ab und

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 520 f.

prüft, ob das Filtrat, das im Falle von nicht in Reaktion getretener Sulfonsäure deren wasserlösliches Ammoniumsalz enthält, auf Zusatz von Mineralsäuren sich rötet oder eine blutrote Fällung gibt. Ist auf die eine oder andere Weise freie Sulfonsäure nicht mehr nachzuweisen, so wird nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt scharf abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält so das obige Hydrazinchlorid als ein dunkelgrünes, aus Nädelchen bestehendes Kristallpulver.

I. 0,3244 g Subst. gaben nach Carius 0,1208 g AgCl, entsprechend 9,207 % Cl.

II. 0,2142 g Substanz gaben 0,0798 g AgCl, entsprechend 9,21 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{21}H_{21}N_4OCl$:	I.	II.
Cl = 9,33	9,207	9,21 %.

Eine Kondensation unter gleichen Bedingungen, aber im Ölbade bei 118°, dem Siedepunkte des Eisessigs, erwärmt, lieferte das Produkt wie beim vorigen Versuche, nur war die Kondensation schon in 2 Stunden beendet.

0,2342 g Substanz gaben 0,0872 g AgCl, entsprechend 9,206 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{21}H_{21}N_4OCl$:	
Cl = 9,33	9,206 %.

Als ein aus unreiner Sulfonsäure hergestelltes Reaktionsprodukt aus Nitrobenzol unter Zusatz von etwas Eisessig-Chlorwasserstoff umkristallisiert wurde, resultierte, wie nachstehende Analyse zeigt, ebenfalls ein Hydrazonchlorid vom richtigen Chlorgehalt. Nitrobenzol ohne den genannten Säurezusatz bewirkte eine teilweise Abspaltung von Chlorwasserstoff.

0,0502 g Substanz gaben 0,0188 g AgCl, entsprechend 9,27 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{21}H_{21}N_4OCl$:	
Cl = 9,33	9,27 %.

Kondensation in Alkoholsuspension unter Zugabe alkoholischer Salzsäure. Auch unter dieser Bedingung gelingt die Darstellung eines analysenreinen Hydrazonchlorides, wenn man nach vollendeter Reaktion das Produkt nicht mit reinem, sondern mit salzsäurehaltigem Alkohol nachwäscht, wie dies nachstehende Analyse beweist.

0,1160 g Substanz gaben 0,0428 g AgCl, entsprechend 9,13 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_4OCl$:	Gefunden:
Cl = 9,33	9,13 %.

Durch Nachwaschen mit reinem, statt mit salzsäurehaltigem Alkohol resultierten Produkte, die 2—4 % Chlor zu wenig enthielten.

Anlagerung von Chlorwasserstoff an o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethyl-4-hydrazon. Die Addition von Chlorwasserstoff an das Hydrazon, das durch Übergießen des oben beschriebenen Chlorhydrates mit Ammoniak und Umkristallisieren aus Alkohol oder besser Amylalkohol gewonnen wurde und bei 132° schmolz, geschah einmal durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Benzollösung des Hydrazons, wobei das Chlorhydrat als amorphes, schwärzlich violettes Pulver ausfiel, das andere Mal wurde zu dem in einer reichlichen Menge Alkohol gelösten Hydrazon Eisessig-Chlorwasserstoff zugefügt. Auch im zweiten Falle fiel das Produkt amorph aus, konnte jedoch durch Erwärmen in Lösung gebracht werden, aus der es sich beim Erkalten in den oben beschriebenen Nädelchen ausscheidet.

I. 0,1754 g des aus Benzol erhaltenen Produktes gaben 0,0810 g AgCl, entsprechend 9,07 % Cl.

II. 0,1904 g des aus Alkohol erhaltenen Produktes gaben 0,0676 g AgCl, entsprechend 8,98 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_4OCl$:	Gefunden: I.	II.
Cl = 9,33	9,07	8,98 %.

o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{21}H_{20}N_4O.HBr$. Die Kondensation wurde analog derjenigen des Hydrazonchlorides ausgeführt und lieferte ein braunschwarzes Kristallpulver, das unter dem Mikroskope schöne Nädelchen aufwies.

0,2360 g Substanz gaben 0,1042 g AgBr, entsprechend 18,79 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_4OBr$:	Gefunden:
Br = 18,82	18,79 %.

o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{20}N_4O.H_2SO_4$. Da bei den früheren Arbeiten

zur Isolierung der freien Hydrazone nur deren Sulfate benutzt worden waren und die Schwefelsäurebestimmungen solcher Sulfate meist nur wenig befriedigende Resultate ergeben hatten, so lag es nahe, auch hier unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu arbeiten, um die Schwankungen bei den früheren Zahlenwerten aufzuklären. Das Ergebnis war das gleiche, wie bei den Hydrazonchloriden. In allen Fällen resultierten Hydrazonsulfate. Nur ein Nachwaschen mit Alkohol bedingte erhebliche Fehler. Wenn, wie in der früheren Mitteilung angenommen worden war, eine Kondensation zu der Verbindung $OH.C_6H_4CH(C_7H_6N:N.C_7H_6NH.NH_2)_2 + H_2SO_4$ geführt haben würde, so hätte schon 1 Mol. Salicylaldehyd mit 2 Mol. Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure das Produkt liefern müssen. In derartigen Mengenverhältnissen ausgeführte Versuche, bei denen sogar im Ölbade und unter Druck kondensiert wurde, lehrten, daß Sulfonsäure hierbei immer zum Teil unverändert blieb, wie dies auf mikroskopischem und chemischem Wege nachgewiesen werden konnte.

Kondensation in Eisessigsuspension unter Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei resultierte ein dunkelgrünes kristallinisches, aus Nädelchen bestehendes Produkt, dessen Analyse aber im Gegensatz zu früheren Versuchen richtige Werte für Schwefelsäure lieferte.

I. 0,1522 g Substanz gaben nach Carius 0,0798 g $BaSO_4$, entsprechend 22,05 % H_2SO_4.

II. 0,1874 g Substanz gaben 0,0992 g $BaSO_4$, entsprechend 22,23 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{21}H_{20}N_4O.H_2SO_4$:	I.	II.
$H_2SO_4 = 22{,}17$	22,05	22,23 %.

Kondensation in Alkoholsuspension unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure. Auch hier entstand ein Hydrazonsulfat, nur war es etwas heller, als das nach dem vorigen Verfahren bereitete Produkt gefärbt. Ein solches Hydrazonsulfat war früher[1]) schon nach dem gleichen Verfahren, aber unter Außerachthaltung der zur Erzielung reiner Säureadditionsprodukte nötigen Bedingungen dargestellt worden,

[1]) Arch. Pharm. 244, 322.

doch war seiner Zeit die Schwefelsäuremenge zu niedrig gefunden worden.

I. 0,2282 g Substanz gaben 0,1186 g $BaSO_4$, entsprechend 21,83 % H_2SO_4.

II. 0,1802 g Substanz gaben 0,0962 g $BaSO_4$, entsprechend 22,48 % H_2SO_4.

III. 0,1280 g Substanz gaben 0,2684 g CO_2 und 0,0542 g H_2O, entsprechend 57,19 % C und 4,74 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4O.H_2SO_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
H_2SO_4 = 22,17	21,83	22,48	— %
C = 57,01	—	—	57,19 „
H = 4,98	—	—	4,74 „.

Anlagerung von Schwefelsäure an o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon. Fügt man zur alkoholischen Hydrazonlösung eine durch Eisessig verdünnte Schwefelsäure, so erhält man nach dem Erwärmen des Gemisches ein in grünen Nädelchen kristallisierendes Produkt.

0,0898 g Substanz gaben 0,0468 g $BaSO_4$, entsprechend 21,89 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4O.H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 22,17	21,89 %.

Kondensation von 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Salicylaldehyd in Eisessig-Jodwasserstoff. Erwärmt man die Sulfonsäure mit Salicylaldehyd in Eisessig-Jodwasserstoff, so erhält man ein in Nädelchen kristallisierendes Produkt von tiefgrüner Farbe. Nach den Jod-Bestimmungen und den Elementaranalysen hätte man es mit einem Produkte zu tun, das 3 Atome Jod oder 1 Mol. HJ und 2 Jod aufgenommen hat. Da die Werte jedoch nur annähernd stimmten, so ist vorläufig die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung noch nicht als gelöst zu betrachten. Es muß deshalb durch weitere Versuche noch ermittelt werden, ob durch Anlagerung von Jod an ein Jodid ein Perjodid entstanden ist, oder ob Jod nicht vielleicht substituierend aufgetreten ist. Beim Übergießen mit wäßrigem Ammoniak wird auf Grund von Analysen nur 1 Mol. Jodwasserstoff abgespalten, der Rest des Jods war weder mit schwefliger Säure, noch mit Natriumthiosulfat zu eliminieren.

Das also im Reaktionsprodukt enthaltene Jod ist nur zum Teil locker gebunden. Versuche, durch Anlagerung von Jodwasserstoff an das Hydrazon zu einem Jodid zu gelangen, führten vorläufig ebenfalls noch nicht zum Ziele, da trotz des schönen Aussehens solcher Produkte die Analysen über die Konstitution keinen Aufschluß gaben.

Als nicht abgeschlossen zu betrachten sind gleichfalls Versuche, welche die Darstellung von Phosphorsäurekondensations- und -additionsprodukten bezweckten. Es resultierten hierbei kristallinische, scheinbar einheitliche Produkte, doch schwankten die Werte für H_3PO_4 bei Produkten verschiedener Darstellung recht erheblich. Daß aber Hydrazonphosphate vorlagen, bestätigte die Umsetzung derselben mit wäßrigem Ammoniak und die Schmelzpunktsbestimmung des dann durch Kristallisation gereinigten Hydrazons.

Säureadditionsprodukte des p-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazons. Von diesem Hydrazon, dessen Darstellung und Eigenschaften in der vorangehenden Arbeit beschrieben sind, wurden ein Chlorid, Bromid und Sulfat dargestellt und analysiert.

p-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid,

$C_{21}H_{21}N_4OCl = C_7H_7N{:}\,N.C_7H_6NH.N{:}\,CHC_6H_4(OH).HCl.$

Die in der üblichen Weise mit 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure und p-Oxybenzaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff ausgeführte Kondensation gab blaugrüne Nädelchen des Hydrazonchlorides.

0,2228 g Substanz gaben 0,0856 g AgCl, entsprechend 9,49 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_4OCl$:	Gefunden:
Cl = 9,33	9,49 %.

p-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{21}H_{21}N_4OBr$. Die Kondensation wurde in Eisessig-Bromwasserstoff ausgeführt und lieferte schöne grüne Nädelchen des Hydrazonbromides.

0,1306 g Substanz gaben 0,0576g AgBr, entsprechend 18,82 % Br.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{21}H_{21}N_4OBr$:	
Br = 18,77	18,82 %.

p-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{20}N_4O.H_2SO_4$. Aus Eisessig in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure kondensiert, erhält man das Hydrazonsulfat in dunkelblauen Nädelchen.

0,2810 g Substanz gaben 0,1472 g $BaSO_4$, entsprechend 22,01 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{21}H_{20}.N_4O.H_2SO_4$:	
H_2SO_4 = 22,17	22,01 %.

Säureadditionsprodukte des Benzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazons. Obgleich die Darstellung eines analysenreinen Sulfats[1]) schon früher gelungen war, so waren doch auch schon Produkte erhalten worden, in denen aus den oben schon erörterten Gründen nicht normale Hydrazonsulfate vorlagen.

Nachstehende Versuche lehren, daß Hydrazonsalze bei Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen sicht leicht darstellen lassen.

Benzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{21}H_{21}N_4Cl = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CHC_6H_5.HCl$. Die Kondensation wurde sowohl in Eisessig-Chlorwasserstoff, als auch in alkoholischer Salzäure durchgeführt und lieferte in beiden Fällen analysenreines Hydrazonchlorid.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Benzaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff. Das Hydrazonchlorid bildet dunkelviolette Nädelchen.

0,1956 g Substanz gaben 0,0790 g AgCl, entsprechend 9,98 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{21}H_{21}N_4Cl$:	
Cl = 9,74	9,98 %.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Benzaldehyd in alkoholischer

---

[1]) Arch. Pharm. 244, 319.

Salzsäure. Sulfonsäure und Benzaldehyd wurden in Alkohol suspendiert und nach Zusatz von alkoholischer Salzsäure erwärmt. Das gebildete Hydrazonchlorid war ein wenig heller gefärbt, als das aus Eisessig erhaltene.

0,2890 g Substanz gaben 0,1134 g AgCl, ensprechend 9,70 % Cl.

Berechnet auf eie Formel $C_{21}H_{21}N_4Cl$:	Gefunden:
Cl = 9,74	9,70 %.

Benzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{21}H_{21}N_4Br$. Die in Eisessig nach Zusatz von Eisessig-Bromwasserstoff ausgeführte Kondensation der Sulfonsäure mit Benzaldehyd lieferte das Hydrazonbromid in Form schwarzer Nädelchen, die einen violetten Oberflächenschimmer zeigten.

0,2330 g Substanz gaben 0,1078 g AgBr, entsprechend 19,69 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_4Br$:	Gefunden:
Br = 19,56	19,69 %.

Benzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{20}N_4.H_2SO_4$. Wie im Vorangehenden schon erwähnt, war es früher schon gelungen, zu einem analysenreinen Hydrazonsulfat zu gelangen, doch wurden auch Produkte anderer Zusammensetzung früher erhalten und analysiert. Da dieses Hydrazonsulfat verhältnismäßig leicht in Eisessig löslich ist, so wurde es aus schwefelsäurehaltigem Eisessig umkristallisiert, nachdem Umkristallisieren aus reinem Eisessig eine partielle Abspaltung der Schwefelsäure zur Folge gehabt hatte. Das reine Hydrazonsulfat bildete nach dem Kristallisieren ein blaues, filzig kristallinisches Produkt.

0,2338 g Substanz gaben 0,1288 g $BaSO_4$, entsprechend 23,14 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4.H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 23,01	23,14 %.

Säureadditionsprodukte des m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazons. Die Darstellung und Eigenschaften des freien Hydrazons sind in der vorangehenden Arbeit beschrieben. Der zu den Kondensationsversuchen benutzte m-Brombenzaldehyd wurde aus m-Nitro-

benzaldehyd dargestellt und wurde nur der bei 300 mm bei 155°—160° übergehende Anteil benutzt, da Siedekonstanz nicht zu erreichen war und andere Fraktionen zu wenig Brom enthielten. Die gewählte Fraktion besaß den richtigen Bromgehalt, wie nachstehende Analyse zeigt.

0,2364 g Substanz gaben 0,2396 g AgBr, entsprechend 43,13 % Br.
Brombenzaldehyd verlangt 43,24 % Br.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit m-Brombenzaldehyd in Eisessig-Bromwasserstoff; m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{21}H_{20}N_4Br_2 = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CH.C_6H_4Br.HBr$. Das Hydrazonbromid bildet tief violett gefärbte Nädelchen.

0,2926 g Substanz gaben 0,2244 g AgBr, entsprechend 32,64 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4Br_2$:	Gefunden:
Br = 32,78	32,64 %.

Anlagerung von Bromwasserstoff an das m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon. Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf das in Alkohol gelöste m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon führte zu dem obigen Hydrazonbromid, das auf diese Weise als ein amorphes, bräunlich gefärbtes Produkt erhalten wurde.

0,0650 g Substanz gaben 0,0502 g AgBr, entsprechend 32,87 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4Br_2$:	Gefunden:
Br = 32,78	32,87 %.

m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{19}N_4Br.H_2SO_4$. Bei den ersten Versuchen von J. Tröger, G. Warnecke und F. Schaub[1]) über diesen Gegenstand waren Schwefelsäurewerte erhalten worden, die mit demjenigen eines Hydrazonsulfates sich nicht in Einklang bringen ließen. Zum Teil dürfte der zu solchen Versuchen benutzte, nicht ganz analysenreine Brombenzaldehyd daran Schuld gewesen sein. Die jetzt sowohl in Eisessig-, als auch

[1]) Arch. Pharm. 244, 324.

in Alkoholsuspension ausgeführten Kondensationsversuche lieferten auf das Hydrazonsulfat stimmende Werte.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfonsäure mit m-Brombenzaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure. Das so gewonnene Hydrazonsulfat bildete bronzegrüne Nädelchen.

0,3938 g Substanz gaben 0,1786 g $BaSO_4$, entsprechend 19,05 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_4Br.H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 19,40	19,05 %.

Kondensation in Alkohol-Schwefelsäure-Mischung. Das Reaktionsprodukt bildet gleichfalls Nädelchen, die ein wenig heller gefärbt sind, als das in Eisessig erhaltene Produkt.

0,2116 g Substanz gaben 0,0978 g $BaSO_4$, entsprechend 19,41 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_4Br.H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 19,40	19,41 %.

Anlagerung von Chlorwasserstoff an m-Chlorbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon; m-Chlorbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid,

$C_{21}H_{20}N_4Cl_2 = C_7H_7N:NC_7H_6NH.N:CHC_6H_4(Cl).HCl$.

Das reine Hydrazon, dessen Darstellung und Eigenschaften in der vorangehenden Mitteilung beschrieben sind, wurde in Eisessiglösung mit Eisessigchlorwasserstoff versetzt. Das Chlorid fiel als amorphes bräunlich-violettes Pulver aus. Erhitzt man die Mischung im geschlossenen Rohre im Ölbade, so erfolgt Lösung des Chlorides, das beim Erkalten der Lösung in feinen violetten Nädelchen sich wieder ausscheidet.

0,0612 g Substanz gaben 0,0436 g AgCl, entsprechend 17,61 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 17,77	17,61 %.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit p-Tolylaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff; p-Tolyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{22}H_{22}N_4.HCl = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.$

$N:CH.C_6H_4.CH_3.HCl$. Der nach der Gattermann-Kochschen Synthese bereitete p-Tolylaldehyd gab mit der Sulfonsäure unter den genannten Bedingungen kondensiert, das Hydrazonchlorid als sandig kristallinisches, violettes Pulver.

0,2214 g Substanz gaben 0,0858 g AgCl, entsprechend 9,58 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{22}N_4.HCl$:	Gefunden:
Cl = 9,37	9,58 %.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Cuminol in Eisessig-Chlorwasserstoff; p-Isopropylbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{24}H_{26}N_4.HCl = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CHC_6H_4.C_3H_7.HCl$. Kondensiert man Cuminol mit der Sulfonsäure in Eisessig-Chlorwasserstoff, so erhält man das Hydrazonchlorid als ein tief rotviolettes Kristallmehl.

0,2270 g Substanz gaben 0,0802 g AgCl, entsprechend 8,74 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{26}N_4.HCl$:	Gefunden:
Cl = 8,73	8,74 %.

Anlagerung von Chlorwasserstoff an p-Isopropylbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon. Gibt man zu dem Hydrazon alkoholische Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Lösung des abgeschiedenen Produktes, so scheidet sich beim Erkalten das Hydrazonchlorid ab.

0,2664 g Substanz gaben 0,0916 g AgCl, entsprechend 8,59 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{26}N_4.HCl$:	Gefunden:
Cl = 8,73	8,59 %.

p-Isopropylbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{24}H_{26}N_4.HBr$, wird beim Erwärmen von 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure und Cuminol in Eisessigsuspension unter Zugabe von Eisessig-Bromwasserstoff als schwarzes Kristallpulver mit violettem Schimmer erhalten.

0,3170 g Substanz gaben 0,1298 g AgBr, entsprechend 17,43 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{26}N_4.HBr$:	Gefunden:
Br = 17,78	17,43 %.

p-Isopropylbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{24}H_{26}N_4.H_2SO_4$. Das Sulfat war trotz

verschiedener Versuche nicht in kristallinischem Zustande zu gewinnen, sondern bildete schlammige, schwer absaugbare Massen, die hartnäckig Schwefelsäure zurückhielten, so daß sich hierdurch das kleine Plus an Schwefelsäure bei der Analyse erklärt. In getrocknetem Zustande zeigte das Hydrazonsulfat schön grünen Oberflächenglanz.

I. 0,3266 g Substanz gaben 0,1662 g $BaSO_4$, entsprechend 21,37 % H_2SO_4.

II. 0,2466 g Substanz gaben 0,1248 g $BaSO_4$, entsprechend 21,26 % $BaSO_4$.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{28}N_4.H_2SO_4$:	Gefunden: I.	II.
$H_2SO_4 = 20{,}94$	21,37	21,26 %.

Kondensation der 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit m-Nitrobenzaldehyd; m-Nitrobenzyliden-2,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid $C_{21}H_{19}N_5O_2.HCl = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CHC_6H_4NO_2.HCl$ Bei der Kondensation aus Eisessig-Chlorwasserstoff wurde das Hydrazonchlorid in Form dunkelgrüner, feiner Nädelchen erhalten.

0,4148 g Substanz gaben 0,1380 g AgCl, entsprechend 8,61 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_5O_2.HCl$:	Gefunden:
$Cl = 8{,}67$	8,61 %.

m-Nitrobenzyliden-2,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{21}H_{19}N_5O_2.HBr$. Das aus Eisessig-Bromwasserstoff-Suspension kondensierte Hydrazonbromid bildete ein aus feinen Nädelchen bestehendes Kristallpulver von rotvioletter Farbe.

0,2674 g Substanz gaben 0,1118 g AgBr, entsprechend 17,79 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_5O_2.HBr$:	Gefunden:
$Br = 17{,}62$	17,79 %.

m-Nitrobenzyliden-2,3′-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{19}N_5O_2.H_2SO_4$. Kondensiert man die 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit m-Nitrobenzaldehyd in Eisessig-Suspension unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure, so scheidet sich das Hydrazonsulfat als schön cantharidengrüner kristallinischer Körper ab, der sich

aus schwach schwefelsäurehaltigem Eisessig umkristallisieren ließ.

0,0754 g Substanz gaben 0,0378 g $BaSO_4$, entsprechend 21,06 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_5O_2.H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 20,81	21,06 %.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit p-Nitrobenzaldehyd; p-Nitrobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{21}H_{19}N_5O_2.HCl$. Dieses Hydrazonchlorid entsteht, wenn man p-Nitrobenzaldehyd mit der Sulfonsäure in Eisessig-Chlorwasserstoff erwärmt. Es bildet blauviolette Nädelchen.

0,2236 g Substanz gaben 0,0776 g AgCl, entsprechend 8,58 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_5O_2.HCl$:	Gefunden:
Cl = 8,67	8,58 %.

p-Nitrobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{19}N_5O_2.H_2SO_4$. Das analog der m-Verbindung hergestellte Produkt bildet tief grüne Nädelchen.

0,6220 g Substanz gaben 0,3084 g $BaSO_4$, entsprechend 20,83 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_5O_2.H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 20,81	20,83 %.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Anisaldehyd; p-Methoxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{22}H_{22}N_4O.HCl = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CH.C_6H_4(OCH_3).HCl$. Die in Eisessig-Chlorwasserstoff-Suspension ausgeführte Kondensation lieferte das Hydrazonchlorid in Form schön blauer Nädelchen.

0,2078 g Substanz gaben 0,0736 g AgCl, entsprechend 8,76 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{22}N_4O.HCl$:	Gefunden:
Cl = 8,99	8,76 %.

p-Methoxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{22}H_{22}N_4O.HBr$. Die Kondensation erfolgte in Eisessigsuspension unter Zusatz von Eisessig-Brom-

wasserstoff. Das Hydrazonbromid zeigt kristallinische Beschaffenheit und eine prächtig blaue Farbe.

0,2506 g Substanz gaben 0,1068 g AgBr, entsprechend 18,18 % Br.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{22}H_{22}N_4O.HBr$:	
Br = 18,22	18,18 %.

p-Methoxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{22}H_{22}N_4O.H_2SO_4$. Das Hydrazonsulfat resultierte bei der Kondensation aus schwach schwefelsäurehaltigem Eisessig in stahlblauen Nädelchen.

0,1764 g Substanz gaben 0,0912 g $BaSO_4$, entsprechend 21,72 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{22}H_{22}N_4O.H_2SO_4$:	
H_2SO_4 = 21,49	21,72 %.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Zimtaldehyd. Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{23}H_{22}N_4.HCl$ = $C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5.HCl$. Die in Eisessig-Chlorwasserstoff besonders leicht eintretende Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Zimtaldehyd lieferte graublaue Nädelchen des Hydrazonchlorides.

0,0710 g Substanz gaben 0,0256 g AgCl, entsprechend 8,91 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{23}H_{23}N_4.HCl$:	
Cl = 9,10	8,91 %.

Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{23}H_{23}N_4HBr$. Die analog dem Hydrazonchloride vorgenommene Kondensation mit Eisessig-Bromwasserstoff ergab braunschwarze lockere Nädelchen des Hydrazonbromides.

0,2810 g Substanz gaben 0,1194 g AgBr, entsprechend 18,08 % Br.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{23}H_{23}N_4.HBr$:	
Br = 18,39	18,08 %.

Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{23}H_{22}N_4.H_2SO_4$. Ein Kondensationsprodukt des Zimtaldehyds mit der Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure in Eisessig ist schon von J. Tröger, G. Warnecke und

F. Schaub[1]) dargestellt und analysiert worden. Auf Grund damals ausgeführter Analysen mußte angenommen werden, daß in den damals erhaltenen blaugrünen Kristallen nicht das gewünschte Hydrazonsulfat, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH:CH.CH(C_7H_6N:NC_7H_6NH.NH_2)_2 . H_2SO_4$$

vorlag. Bei dem jetzt mit absolut analysenreiner Sulfonsäure unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Kondensationsversuchen war es jedoch in keinem einzigen Falle möglich, ein anderes Produkt, als ein Hydrazonsulfat zu erhalten von der Formel $C_{23}H_{22}N_4 . H_2SO_4$. Die Analysen wiesen sogar sämtlich etwas hohen Schwefelsäuregehalt auf, ein Fehler, der leicht zu erklären ist, da man einerseits die Produkte selbst mit Eisessig nicht zu lange auswaschen darf, weil sonst Schwefelsäure abgespalten wird, andererseits die Schwefelsäure jedoch nur schwer zu entfernen ist. Am besten gelangt man zum Ziele, wenn man die noch feuchten abgesaugten Reaktionsprodukte auf Tonteller aufstreicht und dann im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Ein annähernd so geringer Gehalt an Schwefelsäure, wie ihn das früher analysierte Produkt zeigte, konnte nur beim mehrmaligen Nachwaschen mit Alkohol erhalten werden.

Kondensation in Eisessig unter Zugabe von etwas konzentrierter Schwefelsäure. Man erhält auf diese Weise ein bronzegrünes, aus feinen Nädelchen bestehendes Kristallpulver.

0,2882 g Substanz gaben 0,1492 g $BaSO_4$, entsprechend 21,73 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{22}N_4 . H_2SO_4$:	Gefunden:
$H_2SO_4 = 21{,}68$	21,73 %.

Kondensation aus Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Das so bereitete Hydrazonsulfat bildete Nädelchen, die im auffallenden Lichte schön grün, im durchscheinenden violett gefärbt sind. Die gleiche Farbe zeigte die essigsaure Lösung.

---

[1]) Arch. Pharm. 244, 324.

0,3096 g Substanz gaben 0,1620 g $BaSO_4$, entsprechend 21,98 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{22}N_4 . H_2SO_4$:	Gefunden:
$H_2SO_4 = 21,68$	21,98 %.

Anlagerung von Schwefelsäure an Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon in Eisessig-Alkohol-Lösung. Das so hergestellte Hydrazonsulfat bildete ein bräunlich-grünes Pulver, das selbst beim Erwärmen im Ölbade nur schwer in Lösung ging und nicht in kristallinischem Zustande erhalten werden konnte.

0,1678 g Substanz gaben 0,0878 g $BaSO_4$, entsprechend 21,94 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{22}N_4 . H_2SO_4$:	Gefunden:
$H_2SO_4 = 21,68$	21,94 %.

Anlagerung von Jodwasserstoff an Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon in Alkohol-Eisessig-Lösung; Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonjodid, $C_{23}H_{22}N_4 . HJ$. Nach vergeblichen Versuchen, durch direkte Kondensation des Zimtaldehydes mit der Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure unter Zusatz von mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig zu dem Hydrazonjodid zu gelangen, wurde schließlich das reine Cinnamylidendimethylazobenzolhydrazon dargestellt, und sowohl in der Kälte, um reduzierenden Wirkungen des Jodwasserstoffs vorzubeugen, als auch in der Wärme mit Eisessig-Jodwasserstoff behandelt. Nach sorgfältigem Auswaschen des Säureadditionsproduktes mit Eisessig-Äther (zur Beseitigung von etwaigem, vom Jodwasserstoff stammenden Jod) wurde aus dem in der Kälte bereiteten Produkte ein lockeres kristallinisches schwarzblaues Pulver erhalten, während das in der Wärme hergestellte Produkt ein dunkelblaues, spezifisch schweres Kristallmehl darstellt.

I. 0,2066 g des in der Kälte erhaltenen Produktes gaben 0,1038 g AgJ, entsprechend 27,16 % J.

II. 0,2098 des in der Wärme dargestellten Produktes gaben 0,1044 g AgJ, entsprechend 26,90 % J.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{22}N_4.HJ$:	Gefunden: I.	II.
J = 26,35	27,16	26,90 %

Obwohl die Analysenwerte nicht ganz einwandfrei sind, kann kaum ein anderes Produkt, als das Hydroazonjodid vorliegen. Dieser Umstand ist um so merkwürdiger, als die Hydrazone, die mit Anisaldehyd und mit o-Oxybenzaldehyd auf gleiche Weise wie das Hydrazon des Zimtaldehydes mit Jodwasserstoff behandelt, Werte lieferten, die keine Schlüsse auf die Konstitution dieser Verbindungen gestatteten. Anscheinend addieren die Hydrazone des Anis- und o-Oxybenzaldehyds drei Moleküle Jodwasserstoff. Daß beim Zimtaldehyd Hydrazonsalze vorliegen, beweist die Bildung von Hydrazon beim Übergießen mit Ammoniak. Die Jodide des Anis- und o-Oxybenzaldehydhydrazons tun dies nicht.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit p-Amidobenzaldehyd. Diese Kondensation aus Eisessig-Chlorwasserstoff lieferte ein bronzegrünes Kristallpulver, dessen Untersuchung ebenso wie diejenige eines Sulfates noch nicht abgeschlossen ist. Jedenfalls wird von dem gebildeten Hydrazon mehr wie 1 Mol. Säure aufgenommen. Vielleicht addiert auch die Amidogruppe noch 1 Mol. Säure, doch ist diese Vermutung bisher noch nicht einwandfrei auf analytischem Wege bewiesen.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit p-Dimethylamidobenzaldehyd; p-Dimethylamidobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, -sulfat, -bromid. Das Hydrazonchlorid und -sulfat bildeten schlammige amorphe Massen, deren Analysen bisher noch keine befriedigenden Resultate gaben. Eigenartiger Weise lieferte die Kondensation mit Eisessig-Bromwasserstoff ein braunschwarzes, kristallinisches Produkt, das nach dem Bromgehalte der Formel

$$C_7H_7N:N.C_7H_6NHN:CH.C_6H_4N(CH_3)_2 + 2\,HBr$$

entspricht.

Analysen verschiedener Kondensationsprodukte gaben die nachstehenden Werte.

I. 0,5816 g Subst. gaben 0,4088 g AgBr, entsprechend 29,91 % Br.
II. 0,5978 g Subst. gaben 0,4222 g AgBr, entsprechend 30,05 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{23}N_5.2HBr$:	Gefunden: I.	II.
Br = 30,01	29,91	30,05 %.

Versuche, durch Anlagerung von Salzsäure oder Schwefelsäure an die Hydrazone des Amidobenzaldehyds und Dimethylamidobenzaldehyds zu wohl chbrakterisierten Produkten zu gelangen, lieferten negative Resultate.

Auch mit einem Keton der Fettreihe, dem Aceton, wurde ein Kondensationsversuch ausgeführt.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Aceton; Aceton-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{17}H_{20}N_4.HCl$. Die in der üblichen Weise ausgeführte Kondensation gab das Hydrazonchlorid. Dasselbe bildet ein braunrotes Kristallpulver.

I. 0,1322 g Substanz gaben 0,3122 g CO_2 und 0,0792 g H_2O, entsprechend 64,41 % C und 6,70 % H.
II. 0,2432 g Subst. gaben 0,1096 g AgCl, entsprechend 11,14 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{20}N_4.HCl$:	Gefunden: I.	II.
Cl = 11,21	—	11,14 %
C = 64,46	64,41	— „
H = 6,32	6,70	— „

Als letzter Beweis, daß es die nach Abspaltung der Sulfongruppe aus der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure frei gewordene NH_2-Gruppe des Hydrazins ist, die mit dem Aldehyd bzw. dem Keton in Reaktion tritt, kann die Bildung des o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorides (siehe oben) aus dem freien Dimethylazobenzolhydrazin und Salicylaldehyd gelten. Die Darstellung des Hydrazins durch Abspaltung der Sulfongruppe aus der Hydrazinsulfonsäure war schon von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling[1]) mit negativem Erfolg versucht worden. Der Grund des Mißlingens ist in einer zu lange dauernden Einwirkung der die Sulfongruppe abspaltenden Agentien auf die Sulfonsäure zu suchen. Auch jetzt

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 527.

wurden anfangs ölige Produkte erhalten, die in ätherischer Lösung mit HCl-Gas behandelt, ein rotes Kristallpulver lieferten, dessen Analyse aber keine für Dimethylazobenzolhydrazinchlorid stimmenden Werte gab. Zwar reduzierte ein solches Spaltungsprodukt energisch Silberlösung, doch gab es mit aromatischen Aldehyden auf Zusatz starker Mineralsäuren kein Hydrazonsalz, was ja an einem Farbenumschlag leicht festzustellen ist. Aus der Reduktion der Silberlösung hätte man eventuell auf die Anwesenheit einer Hydrazingruppe schließen können. Die Sulfongruppe konnte andererseits nicht sehr fest gebunden sein, da schon in der Kälte eine Kondensation eintrat, wenn man zur Hydrazinsulfonsäure und Aldehyd in Eisessig oder Alkohol eine Lösung von Mineralsäure in Eisessig zutropfen ließ. Sehr bald erfolgte in solchem Falle ein Farbenumschlag von Rot (Sulfonsäure) nach Violett (Hydrazonsalz). Um nun zu dem Dimethylazobenzolhydrazin zu gelangen, verfährt man am besten in folgender Weise. Die in reichlich Alkohol suspendierte Sulfonsäure wird mit einigen Kubikzentimetern alkoholischer Salzsäure versetzt und nur so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine tief dunkelrote Lösung entstanden ist. Die Sulfongruppe ist dann schon abgespalten, da die Sulfonsäure in alkoholischer Salzsäure unlöslich ist, während darin das salzsaure 2,3-Dimethylazobenzol-4-hydrazin leicht löslich ist. Man kann sich von dem Verschwinden der Sulfonsäure leicht überzeugen, wenn man eine Probe der Reaktionsflüssigkeit mit verdünntem wäßrigem Ammoniak übersättigt und dann mit Äther schüttelt. War noch unzersetzte Sulfonsäure zugegen, so hatte sich das Ammoniumsalz gebildet, das der wäßrigen Flüssigkeit eine gelbe Farbe erteilt, weil dieses Salz in Äther unlöslich ist, während das Hydrazin vom Äther leicht aufgenommen wird. Gibt man nun zu der vorher getrockneten ätherischen Ausschüttelung einige Tropfen Salicylaldehyd, etwas Eisessig und Eisessig-Chlorwasserstoff, so erfolgt beim Erwärmen ein Farbenumschlag von Rot nach Violett. Verdunstet man hierauf den Eisessig, so hinterbleiben schöne grüne Nädelchen des Hydrazonchlorides, das, wie nachstehende Analyse zeigt, für o-Oxybenzylidendimethylazobenzolhydrazonchlorid den richtigen Chlorgehalt zeigte und mit Ammoniak umgesetzt das

bei 131° — 132° schmelzende, früher schon beschriebene o-Oxybenzylidendimethylazobenzolhydrazon gab.

0,0715 g Substanz gaben 0,0270 g AgCl, entsprechend 9,34 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_4O.Cl$:	Gefunden:
Cl = 9,33	9,34 %.

Auf Grund vorliegender Versuche muß man annehmen, daß, wenn 2,3-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart starker Mineralsäuren kondensiert wird, nur Hydrazonsalze sich bilden, und sind etwaige andere Befunde bei früheren Versuchen teils durch die große Empfindlichkeit der entstehenden Produkte, teils durch nicht absolute Reinheit der als Ausgangsmaterial benutzten Sulfonsäure zu erklären.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXVIII. Beitrag zur Kenntnis der Amidine;

von

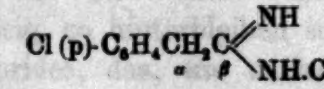
R. von Walther und **A. Grossmann.**

In folgendem sei ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Amidine gegeben. Dargestellt wurden einseitig substituierte Amidine aus Benzonitril und Chloranilinen, wobei die Reaktionsfähigkeit der halogenderivierten Aniline kräftig hervortrat.

Im Gegensatz zu Benzonitril steht das Benzylcyanid, welches sich mit Chloranilin schlecht umsetzt, während es bekanntlich mit Anilin verhältnismäßig glatt Amidine gibt. Der Einfluß der Halogenatome ist also hier außerordentlich hemmend, und so steht diese Reaktion im auffallenden Gegensatz zu der erst erwähnten. — Es lag nahe, zu untersuchen, ob der Einfluß des Halogenatoms in irgend einer Weise sich geltend machen würde, wenn es im Benzylcyanid substituierend vorhanden ist. Es wurde deshalb auch Parachlorbenzylcyanid in die Versuchsreihe hereingezogen. Auch hier konnte merkwürdigerweise bei der Umsetzung von Parachlorbenzylcyanid mit salzsaurem Anilin nur eine verhältnismäßig geringe Ausbeute an Amidin erzielt werden.

Parachlorphenacetphenylamidin,

(α-p-Chlorphenyl, β-Imido, β-Phenylamido-Äthan),



$$Cl\,(p)\text{-}C_6H_4\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}\begin{matrix}=NH\\ -NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Die Umsetzung von salzsaurem Anilin mit Benzylcyanid führt bekanntlich sehr leicht zu dem Phenacetphenylamidin.

Um so auffallender ist es, daß das p-Chlorbenzylcyanid eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit zeigt, so daß das p-Chlorbenzylcyanid im geraden Gegensatz zum Benzylcyanid steht.

Beim Erhitzen des Cyanids mit einem Molekül getrockneten salzsauren Anilins trat bei 100° noch keine Umsetzung ein. Dagegen konnte bei 140° das Auftreten von Amidin konstatiert werden. Die Ausbeute blieb aber selbst bei einer Reaktionstemperatur von 180° hinter der Erwartung zurück.

Der nach dem Abkühlen des Ansatzes entstandene Kristallkuchen wird wiederholt mit sehr viel salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, wobei das gebildete Amidin, salzsaures Anilin und etwas Nitril in Lösung gehen, während die Hauptmenge des letzteren durch Filtration entfernt werden kann. Nach dem Abkühlen des Filtrats schüttelt man dasselbe wiederholt mit Tierkohle durch und fällt mit Ammoniak, wobei sich das Amidin bei einigem Stehen absetzte. — Die Reinigung des Amidins geschieht am besten aus absolutem Alkohol durch sehr vorsichtige Verdünnung mit Wasser, da andernfalls das Produkt sich ölig abscheidet. Es kristallisiert in glänzenden Blättchen, die bei 153° bis 154° schmelzen.

I. 0,1188 g Substanz ergaben 0,2985 g CO_2 und 0,0627 g H_2O.
II. 0,0995 g Substanz ergaben 9,9 ccm N bei 12° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.
C	68,71	68,53	— %
H	5,32	5,86	— „
N	11,45	—	11,59 „

Die Ausbeute ist ca. 10 prozent., und es gelang nicht, sie höher zu gestalten. Ohne Zweifel trägt der Umstand, daß beim Auskochen des Reaktionsgemisches mit salzsäurehaltigem Wasser ein beträchtlicher Teil von Säureanilid gebildet wird, zur Verminderung der Ausbeute bei.

Das salzsaure Salz bildet derbe Nadeln, die zu Drusen vereinigt sind. Es schmilzt bei 213°—214°. — Das

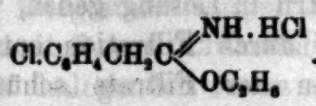
schwefelsaure Salz bildet kleine Nadeln. Es schmilzt bei 185°.

Platindoppelsalz. — Man löst das Amidin in verdünnter heißer Salzsäure und setzt etwas mehr als die berechnete Menge Platinchloridlösung zu. Beim Erkalten scheidet sich das Platindoppelsalz in rotgelben kleinen Prismen aus, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

0,1851 g des Salzes ergaben 0,0402 g Pt.

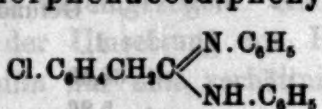
	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	21,67	21,72 %.

Parachlorphenacetimidoäthylätherhydrochlorat,



Zur Darstellung desselben wird Parachlorbenzylcyanid in absolutem, über Kupfersulfat möglichst trocken erhaltenen Alkohol gelöst und in diese Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwas mehr als 1 Mol. Salzsäure ergab. Beim Stehen im Exsikkator scheidet sich der salzsaure Imidoäther als feine Nädelchen in Form eines gelblichen Kristallkuchens aus. Derselbe nimmt bei 155° eine dunkelgelbe Färbung an und schmilzt bei 170°—173°.

Parachlorphenacetdiphenylamidin,



Der Versuch der Einwirkung von Anilin auf den oben beschriebenen Imidoäther ergab nicht das einfache Amidin, sondern das diphenylierte Derivat, obgleich bei wiederholten Versuchen mit einer unzureichenden Menge von Amin gearbeitet wurde. Auf Zusatz von 2 Mol. Anilin in alkoholischer Lösung trat wohl Reaktion ein, aber es gelang nicht, das Umsetzungsprodukt in faßbare Form zu bringen.

Ein besseres Resultat ergab sich, als das Salz des Imidoäthers mit trockenem Anilin bei ca. 35° auf dem Wasserbad

kurze Zeit digeriert wurde. Mit verdünnter Salzsäure kann der Schmelze eine Base entzogen werden, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 97°—98° schmilzt und sich nach der Analyse als zweifach phenyliertes Amidin erweist. Es kristallisiert in feinen Nädelchen.

0,1256 g Substanz ergaben 0,3458 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,1662 g Substanz ergaben 12,7 ccm N bei 15° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Cl$:	Gefunden:
C	75,00	75,09 %
H	5,31	5,82 „
N	8,75	8,83 „.

Parachlorphenacetphenylamidin aus p-Chlorphenylessigsäureamid.

Das Säureamid, $Cl.C_6H_4CH_2.CONH_2$, welches leicht erhältlich ist durch Behandeln des Cyanids mit konzentrierter Schwefelsäure, wird mit 1 Molekül PCl_5 auf dem Wasserbad erhitzt und dann im Vakuum vom gebildeten Phosphoroxychlorid befreit. Der Rückstand wird mit trockenem Benzol ausgekocht, um das gebildete Imidchlorid zu lösen und dieses mit 2—3 Molekülen Anilin erwärmt:

$$ClC_6H_4CH_2C\begin{matrix}NH\\Cl\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = Cl.C_6H_4CH_2.C\begin{matrix}NH\\NH.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2.HCl.$$

Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand mit verdünnter warmer Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak das Amidin, welches in der früher angegebenen Weise gereinigt werden kann. — Die Ausbeute ist eine sehr beschränkte. Ohne Zweifel liegt der Grund in dem Umstand, daß der größte Teil des Amids durch PCl_5 in Nitril übergeführt wird, denn die Ansätze riechen stark nach diesem Cyanid.

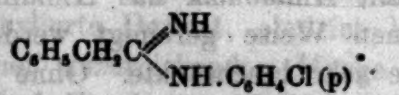
Parachlorphenacetphenylamidin, dargestellt mit Hilfe von Natrium.

Während die Einwirkung von Natrium auf Benzonitril, bezw. seine Methylhomologen und die einfachen aromatischen Amine ziemlich gute Resultate ergibt, setzt sich auf Grund der nachfolgend beschriebenen Versuche Benzylcyanid dagegen nur sehr geringfügig zu den entsprechenden Amidinen um. Dieser Umstand erscheint nicht merkwürdig, wenn man sich erinnert, daß auch bei den Dinitrilsynthesen mit Hilfe von Benzylcyanid die Ausbeuten viel zu wünschen übrig lassen. [1])

Zu den Versuchen wurde einesteils Parachlorbenzylcyanid mit Anilin und, um den isomeren Fall zu illustrieren, Benzylcyanid mit Para- und Metachloranilin herangezogen. In allen Fällen war die Ausbeute sehr gering.

Zur Darstellung des Parachlorphenacetphenylamidins werden zwei Moleküle Parachlorbenzylcyanid und ein Molekül Anilin in trockenem Benzol gelöst und dann zwei Atome Natrium, welches vorher unter Xylol fein granuliert worden war, hinzugegeben. Man erhitzt auf dem Wasserbad am Steigrohr, bis alles Natrium verschwunden ist. Es ist gut, das Natrium von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab zu zerdrücken. Nach Beendigung der Reaktion wird der ganze Ansatz in mit Essigsäure angesäuertes Wasser gegossen, wodurch das essigsaure Amidin in Lösung erhalten wird. Der Zusatz von Ammoniak ergab das Amidin nur in sehr geringer Menge.

Phenacetparachlorphenylamidin,



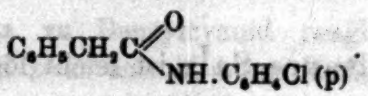
Wird Benzylcyanid mit salzsaurem Parachloranilin am Steigrohr, welches durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen

---

[1]) v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 114. Hinweis auf Probst, Dissertation, Leipzig (1894).

ist, 6 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt, so resultiert das erwartete Amidin in verschwindender Ausbeute. In der Hauptsache erhält man das Säurechloranilid:

Phenacetparachloranilid,



Dieses Säureanilid, welches bis jetzt noch nicht beschrieben ist, wird aus Alkohol in Form von feinen Nädelchen vom Schmelzp. 163°—164° gewonnen.

0,1293 g Substanz gaben 6,7 ccm N bei 19,5° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ONCl$:	Gefunden:
N	5,70	5,87 %.

Daß das Säurechloranilid vorliegt, wurde dadurch sicher gestellt, daß dasselbe, aus Phenylessigsäure und Parachloranilin durch einfaches Zusammenschmelzen erhalten, mit dem vorerwähnten Produkt vollständig identisch sich erwies. Es resultieren glänzende Nadeln, die bei 163°—164° schmelzen.

0,2002 g Substanz ergaben 10,3 ccm N bei 23° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ONCl$:	Gefunden:
N	5,70	5,71 %.

Phenacetparachlorphenylamidin.

Erhitzt man Benzylcyanid mit salzsaurem Parachloranilin im Rohr 9 Stunden lang auf 200°, so erhält man das Amidin in etwas besserer Ausbeute, als wenn der Ansatz im offenen Kolben gekocht wird. Aus Alkohol kristallisiert das Amidin in Nadeln, die bei 112°—113° schmelzen.

I. 0,1239 g Substanz ergaben 0,3095 g CO_2 und 0,0621 g H_2O.

II. 0,1133 g Substanz ergaben 0,2835 g CO_2.

III. 0,1446 g Substanz ergaben 14,4 ccm N bei 15° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	68,71	68,13	68,25	— %
H	5,32	5,57	—	— „
N	11,45	—	—	11,54 „.

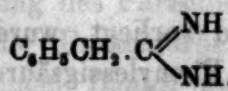
Das salzsaure Salz des Phenacetparachlorphenylamidins erhält man als kristallwasserhaltige Prismen, die bei 106° bis 108° schmelzen.

Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich.

Das salpetersaure Salz scheidet sich aus Wasser ölig aus.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Natrium auf 2 Mol. Benzylcyanid und 1 Mol. Parachloranilin in Benzollösung wurde fast gar kein Amidin erhalten.

Phenacetmetachlorphenylamidin,



Es konnte am besten aus Benzylcyanid und salzsaurem m-Chloranilin durch Erhitzen im Rohr auf 200° während 9 Stunden in Ausbeuten von ca. 15% erhalten werden, dagegen ergab ein Erhitzen des Ansatzes mit Steigrohr nur eine geringe Ausbeute. Aus Alkohol ergab das Amidin Nadeln, die bei 91°—93° schmelzen.

I. 0,1574 g Substanz ergaben 0,3958 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.
II. 0,1478 g Substanz ergaben 0,3710 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
III. 0,1790 g Substanz ergaben 17,9 ccm N bei 15° und 756 mm Druck.

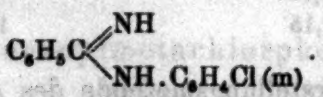
	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	68,71	68,58	68,68	— %
H	5,32	5,15	5,88	— „
N	11,45	—	—	11,65 „.

Das salzsaure Salz bildet glänzende Nadeln, die sich bei 205°—220° zersetzen.

Das schwefelsaure Salz quadratische Tafeln, die bei 179°—181° schmelzen.

Das salpetersaure Salz Nadeln zu Drüsen vereinigt. Schmelzp. 108°—109°.

Benzenylmetachlorphenylamidin,



Im Gegensatz zu Benzylcyanid reagiert Bezonitril mit Chloranilinen, und zwar sowohl beim Erhitzen der salzsauren Salze der letzteren mit dem Nitril, als auch bei Verwendung der freien Basen mit Hilfe von Natrium in Benzollösung sehr gut. Vornehmlich betätigt das p-Chloranilin eine große Umsetzungsfähigkeit.[1]) Aber auch die Meta- und Orthoverbindungen reagieren recht zufriedenstellend, so daß die Stellung der Chlor-Atome keinen wesentlichen Einfluß bei dieser Reaktion erkennen läßt.

Das Benzenylmetachlorphenylamidin wird erhalten, wenn man salzsaures Metachloranilin mit Benzonitril im Überschuß — man verwendet am besten 2 Mol. des letzteren — im Rohr 9 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das überschüssige Nitril kann aus dem, nach dem Auszug mit salzsäurehaltigem heißen Wasser, verbleibenden Rückstand durch Übertreiben mit Wasserdampf wieder gewonnen werden. Der wäßrige Auszug ergab das Amidin nach Zusatz von Ammoniak in kristallinischer Form.

Es zeigte sich von Vorteil, die kalte Lösung des salzsauren Amidins mit Tierkohle durchzuschütteln, wodurch das darin suspendierte Benzonitril, das zu Verschmierungen Veranlassungen gibt, entfernt wird. Das mit Ammoniak gefällte Amidin wird nach dem Trocknen mehrmals mit Petroläther durchgerührt, wodurch die letzten öligen Beimengungen entfernt werden.

Nun erst wird das Amidin aus Alkohol umkristallisiert und dadurch in derben Prismen oder auch in Nadeln erhalten.

Das Amidin schmilzt bei 115°—116°.

---

[1]) v. Walther, dies. Journ. [2] 67, 450 ff.

0,1701 g Substanz ergaben 0,4228 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.
0,1345 g Substanz ergaben 13,7 ccm N bei 10,5° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden:
C	67,68	67,71 %
H	4,77	4,67 „
N	12,15	12,17 „.

Bei dieser Darstellungsmethode des Anilins konnten Rohausbeuten bis zu 82,5 % erzielt werden.

Das salzsaure Salz bildet derbe Kristalle, die Kristallwasser enthalten und bei 95° schmelzen.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 186°—189°.

Das schwefelsaure Salz ist sehr leicht löslich.

Das salpetersaure Salz wurde in wasserhaltigen, sehr unreinen Kristallen erhalten.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amidin entstand das salpetrigsaure Salz. Das Amidin wurde dabei in Essigsäure gelöst und Natriumnitrit im Überschuß zugesetzt. Das ausgeschiedene essigsaure Natrium löst sich beim Verdünnen mit Wasser, während das salpetrigsaure Salz in geringen Mengen ausfällt. Es löst sich in viel Wasser und liefert beim Fällen mit Ammoniak das Amidin.

Das Pikrat des Amidins schmilzt bei 134°—135°.

0,1382 g Pikrat ergaben 18,5 ccm N bei 18° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_7N_5Cl$:	Gefunden:
N	15,25	15,22 %.

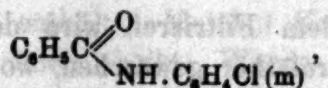
Das Platindoppelsalz schmilzt bei ca. 195° unter Zersetzung.

0,5281 g Substanz ergaben 0,1180 g Pt.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	22,37	22,35 %.

Benzoylmetachloranilid.

Wird das salzsaure Salz des Amidins mit Wasser im Rohr 5 Stunden lang auf 170° erhitzt, so erhält man das Benzoylmetachloranilid:



vom Schmelzp. 118°—120° (aus Alkohol).

Benzenyldibenzoylmetachlorphenylamidin,

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Benzenylmetachlorphenylamidin resultierte das Dibenzoylderivat.

Es wurde ein Molekül Amidin in Pyridin gelöst und 2 Mol. Benzoylchlorid langsam eingetragen, wobei Selbsterwärmung eintrat, die nicht unterdrückt wurde. Nach einiger Zeit wurde die Reaktionsmasse in viel salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das Dibenzoylderivat schied sich am Boden als ölige Masse ab, die bald erstarrte. Nach dem Abgießen des Wassers wurde die Masse mit verdünntem kalten Alkohol behandelt und der Rückstand alsdann aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert. Schmelzp. 139°.

0,1646 g Substanz ergaben 0,4475 g CO_2 und 0,0667 g H_2O.
0,1578 g Substanz ergaben 8,9 ccm N bei 17° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl$:	Gefunden:
C	73,89	74,14 %
H	4,33	4,50 „
N	6,39	6,49 „.

Phenylharnstoffderivat,

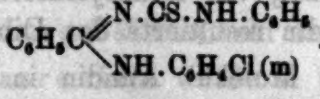
Man löst ein Molekül Amidin in Äther, filtriert in einen Rundkolben und setzt nur wenig mehr als ein Molekül Phenylisocyanat hinzu. Es tritt schwache Selbsterwärmung ein. Läßt man den Ansatz verschlossen stehen, so fällt bald ein reichlicher Niederschlag des Phenylharnstoffderivates aus, der sich bis zur theoretischen Menge

vermehrt. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag am besten mit viel Petroläther gewaschen, wodurch das Harnstoffderivat in kleinen, schön ausgebildeten Prismen frei von Amidin und Phenylisocyanat erhalten wird. Es schmilzt bei 172°—173°.

0,1374 g Substanz ergaben 14,4 ccm N bei 17° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_3Cl$:	Gefunden:
N	12,02	12,08 %.

Das Phenylthioharnstoffderivat,

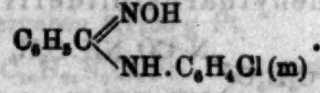


entsteht beim Erhitzen von ein Molekül Amidin mit ein Molekül Phenylsenföl auf dem Wasserbad. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Ligroin ausgekocht und gut mit Petroläther ausgewaschen. Schmelzpunkt 131°—132°. Ein Teil davon aus heißem Alkohol vorsichtig umkristallisiert, ergab gut ausgebildete Rhomboeder vom Schmelzpunkt 131° bis 132°.

0,1369 g Substanz ergaben 0,3311 g CO_2 und 0,0583 g H_2O.
0,1022 g Substanz ergaben 10,2 ccm N bei 15° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3SCl$:	Gefunden:
C	65,67	65,96 %
H	4,38	4,78 „
N	11,49	11,53 „.

Benzenyl-m-chlorphenylamidoxim,



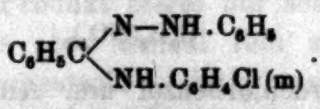
In guter Ausbeute wurde das Amidoxim erhalten, als das Amidin in verdünntem Alkohol gelöst und mit salzsaurem Hydroxylamin 1 Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt wurde. Nach dem Erkalten kristallisiert das Amidoxim aus. Es kann aus Alkohol in Nadeln oder auch in schön ausgebildeten rechteckigen Tafeln rein erhalten werden, und schmilzt dann bei 85°—87°.

Das Amidoxim enthält 1 Molekül Kristallalkohol, den es allerdings äußerst schnell abgibt. Wurde z. B. das Amidoxim nur 5 Minuten lang auf dem Tonteller liegen gelassen, dann schnell gewogen und getrocknet bis zum konstanten Gewicht, so ergab sich ein Gewichtsverlust von 12,20%, während ein Molekül Alkohol einem Verlust von 15,75% entsprechen würde. — Die durchsichtigen Tafeln werden durch Verwittern bald weiß. Das alkoholfreie Produkt schmilzt bei 114°—115°.

I. 0,1258 g Substanz ergaben 0,2925 g CO_2.
II. 0,1495 g Substanz ergaben 0,3486 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
III. 0,1585 g Substanz ergaben 15,1 ccm N bei 18° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}ON_2Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	63,29	63,41	63,59	— %
H	4,46	—	4,33	— „
N	11,35	—	—	11,27 „.

Benzenyl-m-chlorphenyl-phenylhydrazin,



Erhitzt man das freie Amidin mit freiem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, so erhält man hierbei keine Bildung eines Hydrazidins. Dagegen gelingt es, die Umsetzung bei Benutzung des salzsauren Salzes des Amidins herbeizuführen.

Die beste Ausbeute ohne wesentliche Bildung von Oxydationsprodukten erhielt man, als salzsaures Amidin in absolutem Alkohol mit einem Überschuß von Phenylhydrazin im Rohr während 9 Stunden auf 120° erhitzt wurde. Die alkoholische Lösung wird nach dem Erhitzen vom Salmiak filtriert und im Exsikkator im Dunkeln stehen gelassen. Nach 1 bis 2 Tagen schied sich eine gelb gefärbte Kristallmasse ab, die aus Ligroin unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkristallisiert wurde. Schmelzp. 127°—128°.

Die schwach gelblich gefärbten Nadeln färben sich mit der Zeit durch Oxydation dunkler.

I. 0,1225 g Substanz ergaben 0,3208 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
II. 0,1114 g Substanz ergaben 0,2918 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.
III. 0,1109 g Substanz ergaben 0,2886 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
IV. 0,1273 g Substanz ergaben 14 ccm N bei 12° und 769 mm Druck.
V. 0,1589 g Substanz ergaben 0,0676 g AgCl.

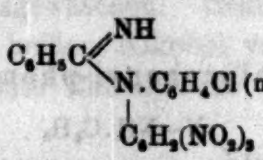
	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_3Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
C	70,92	71,42	71,35	70,97	—	—	%
H	4,98	6,00	5,94	5,93	—	—	„
N	13,07	—	—	—	13,21	—	„
Cl	11,03	—	—	—	—	10,53	„.

Das Pikrat schmilzt bei 155°—156° unter Zersetzung.

0,0941 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 20° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_3Cl.C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N = 15,26	15,09 %.

Benzenyl-m-chlorphenyltrinitrophenylamidin,



Während Dinitrochlorbenzol und Amidin in ätherischer Lösung auch nach Wochen keine Umsetzung zeigten, setzt sich Trinitrochlorbenzol in kurzer Zeit um.

Wird das Amidin (2 Mol.) und Pikrylchlorid in trockenem Äther gelöst und die Mischung 2 Tage lang unter öfterem Schütteln verschlossen stehen gelassen, so scheidet sich alsbald 1 Mol. salzsaures Amidin ab. Die Lösung wird filtriert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine schmierige gelbe Masse zurück, die durch Rühren und beim Stehen an der Luft erstarrt.

Das Produkt kann aus Alkohol in Form von gelben Oktaedern erhalten werden. Schmelzpunkt 148° unter Zersetzung.

Daß das Pikrylchlorid sich mit dem Chloranilin- und nicht mit dem Ammoniakrest umgesetzt hat, geht daraus hervor, daß sich beim Erhitzen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt und nicht Chloranilin entsteht. — Es ist bekannt, daß Dinitro-

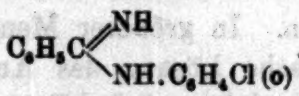
und Trinitrochlorbenzol leichter auf Anilin einwirken als auf Ammoniak.

I. 0,1468 g Substanz ergaben 20,8 ccm N bei 20° und 742 mm Druck.

II. 0,1421 g Substanz ergaben 0,2689 g CO_2 und 0,0399 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{12}O_6N_8Cl$:	Gefunden: I.	II.
C	51,65	—	51,61 %
H	2,72	—	3,12 „
N	15,85	15,81	— „.

Benzenyl-o-chlorphenylamidin,



Analog dem Benzenylmetachlorphenylamidin wurde dieses durch Erhitzen von Benzonitril mit o-Chloranilin im Rohr auf 180° während 9 Stunden erhalten. Die Ausbeute an Amidin (rohes Material) konnte bis auf ca. 75 % gesteigert werden. — Das noch unreine Produkt zeigte nur schwer Neigung zu kristallisieren. Ist es aber einmal rein aus Alkohol erhalten worden, so kann man es sehr leicht in lanzettförmigen Blättchen erhalten. Aus Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 114° bis 115°.

I. 0,1498 g Substanz ergaben 0,3694 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.

II. 0,1550 g Substanz ergaben 16 ccm N bei 18° und 756 mm Druck.

III. 0,1590 g Substanz ergaben 16,8 ccm N bei 19° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	67,68	67,25	—	— %
H	4,77	5,19	—	— „
N	12,15	—	11,86	12,10 „.

Wird 1 Mol. Orthochloranilin mit 2 Mol. Benzonitril in trockenem Benzol gelöst und mit 2 Atomen Na in Drahtform auf dem Wasserbad am Steigrohr so lange erhitzt, bis das Na verschwunden ist, so scheidet sich bald ein bedeutender Niederschlag der Natriumverbindung des entstandenen Amidins aus.

Durch öfteres Schütteln, bezw. Rühren mit einem Glasstab, wodurch das Natrium vom anhaftenden Niederschlag frei wird, kann der Prozeß schneller zu Ende geführt werden. Die ganze Masse wird nun in verdünnte Säure eingegossen und nach der Trennung vom Benzol das Amidin aus der sauren Lösung mit Ammoniak gefällt. Die Ausbeute an Rohmaterial betrug hier ca. 70 %. Das Amidin zeigte nach der Reinigung aus Alkohol ebenfalls den Schmelzp. 115°.

Salze des Amidins.

Das salzsaure Salz kristallisierte erst nach tagelangem Stehen im Exsikkator in derben weißen Kristallen, die bei 205°—206° schmolzen. In größerer Menge wird es erhalten, wenn in eine ätherische Lösung des Amidins trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet wird. Bringt man das Produkt schnell auf den Tonteller, so wird es zwar bald feucht durch die Wasseranziehung der überschüssigen Salzsäure, doch trocknet es nach einiger Zeit und kann dann zerrieben werden. Es schmilzt ebenfalls bei 205°—206°.

Das schwefelsaure und das salpetersaure Salz konnten nicht kristallisiert erhalten werden, da sie beim Eindunsten der Lösung stets in harziger Form erschienen. Auch die verschiedensten Lösungsmittel zeigten keinen Erfolg.

Das Pikrat schmilzt bei 193°—194°.

0,1555 g Substanz ergaben 20,7 cmm N bei 19° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2Cl \cdot C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N	15,25	15,25 %.

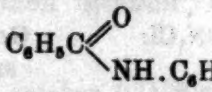
Das Platindoppelsalz schmilzt bei 200°—202° unter Zersetzung. Es kristallisiert in schönen dunkelgelben Nadeln. Es wurde nur schwer rein erhalten, da es beim Umkristallisieren auch aus platinchloridhaltiger verdünnter Salzsäure dissoziierte. Es wurde deshalb längere Zeit mit Platinchloridlösung digeriert, trotzdem ergab die Analyse zu niedrigen Platingehalt.

I. 0,9969 g Substanz ergaben 0,2113 g Pt.
II. 0,4508 g Substanz ergaben 0,0981 g Pt.
III. 0,5420 g Substanz ergaben 0,1188 g Pt.

	Berechnet für $(C_{13}H_{11}N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
Pt	22,34	21,19	21,76	21,92 %.

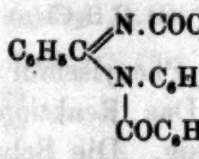
Beim Einschluß des salzsauren Amidins mit Wasser im Rohr während 5 Stunden erhält man das

Benzoylchloranilid,



vom Schmelzp. 99°—101° in glänzenden Nadeln. Chattaway und Orton[1]) haben dasselbe in Nadeln vom Schmelzp. 99° erhalten.

Benzenyldibenzoylorthochlorphenylamidin,

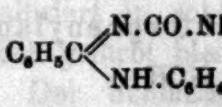


Es wird analog der Metaverbindung erhalten. Auch hier zeigt das unreine Produkt nur geringe Neigung zum Kristallisieren. Man erhält Nadeln, die bei 146°—147° schmelzen.

0,1183 g Substanz ergaben 0,3218 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
0,1162 g Substanz ergaben 6,6 ccm N bei 20,5° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl$:	Gefunden:
C	73,89	74,18 %
H	4,33	4,28 „
N	6,39	6,40 „.

Phenylharnstoffderivat,



Läßt man die filtrierte Lösung von 1 Molekül Amidin und 1 Molekül Phenylisocyanat in trockenem Äther einen Tag lang verschlossen stehen, so scheidet sich das Phenyl-

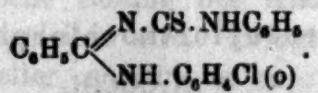
[1]) Ber. 33, 2396.

harnstoffderivat in weißen Blättchen ab. Der geringe Überschuß von Phenylisocyanat wird durch Waschen mit Petroläther entfernt. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol und wenig Eisessig[1]) wird es in stark irisierenden, nach dem Absaugen weiß glänzenden Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 177°—178°.

0,1514 g Substanz ergaben 0,3808 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.
0,1255 g Substanz ergaben 13,5 ccm N bei 21,5° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_3Cl$:	Gefunden:
C	68,67	68,59 %
H	4,58	4,23 „
N	12,02	12,02 „.

Phenylthioharnstoffderivat,

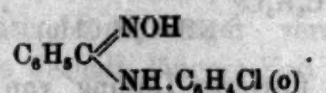


Das Amidin wird mit Phenylsenföl 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt bleibt hier nach dem Erkalten zähflüssig. Die Schmiere wird beim Behandeln mit heißem Ligroin fest und es können, nachdem mehrmals mit Ligroin ausgekocht und mit Petroläther nachgewaschen wurde, aus heißem absoluten Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 123°—125° erhalten werden.

0,1499 g Substanz ergaben 0,3643 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
0,1345 g Substanz ergaben 13,8 ccm N bei 21,5° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3SCl$:	Gefunden:
C	65,67	66,29 %
H	4,38	4,80 „
N	11,49	11,48 „.

Benzenylorthochlorphenylamidoxim,



Beim Erhitzen von Amidin mit salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol auf dem Wasserbad entsteht das

[1]) v. Walther, dies. Journ. [2] 67, 461.

Amidoxim, welches nach dem Erkalten ausfällt. Es wird aus Alkohol gereinigt und bildet feine weiße Nadeln, bzw. durchsichtige Prismen. Sie enthalten Kristallalkohol, der jedoch sehr leicht abgegeben wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 163° bis 164°.

Wird das Amidoxim nur 3—4 Minuten lang auf den Tonteller gebracht und dann gewogen, so genügte diese Zeit schon, um einen großen Teil des Alkohols zu verflüchtigen.

1,0205 g Substanz ergaben 0,1199 g Alkohol.

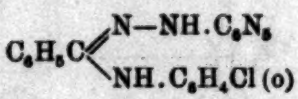
	Berechnet für $C_{13}H_{11}ON_2Cl.C_2H_5OH$:	Gefunden:
C_2H_5OH	15,75	11,75 %.

Analyse der alkoholfreien Substanz:

0,1627 g Substanz ergaben 0,3797 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.
0,1594 g Substanz ergaben 16 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}ON_2Cl$:	Gefunden:
C	63,29	63,65 %
H	4,46	4,19 „
N	11,35	11,24 „.

Benzenylorthochlorphenyl-phenylhydrazidin,

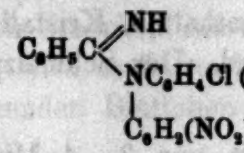


Das Orthoderivat ließ sich hier ebenfalls schwerer rein darstellen als das Metaprodukt; am besten erhielt man es in analoger Weise wie das früher beschriebene Metachlorderivat aus absolutem Alkohol, dem einige Tropfen Ligroin zugesetzt wurden. Es kristallisiert in schön ausgebildeten Nadeln in Büscheln, die gelblich gefärbt bleiben. Sie werden mit Petroläther gewaschen. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°—95°. Bei ca. 125° tritt Zersetzung unter Dunkelbraunfärbung ein.

0,0892 g Substanz ergaben 10,3 ccm N bei 21° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_2Cl$:	Gefunden:
N	13,07	13,13 %.

Benzenylorthochlorphenyltrinitrophenylamidin,



Werden 2 Mol. Amidin mit 1 Mol. Pikrylchlorid zwei Tage lang verschlossen in ätherischer Lösung stehen gelassen, so fällt salzsaures Amidin aus. Das entstandene Benzenylorthochlorphenyltrinitrophenylamidin bleibt im Äther gelöst. Nach dem Filtrieren und Verdunsten des Äthers bleibt es als gelbe Schmiere zurück, die nach einiger Zeit erstarrt. Aus Alkohol erhält man gelbgefärbte Kristalle, die bei 146°—148° schmelzen.

0,1484 g Substanz ergaben 0,2806 g CO_2 und 0,0354 g H_2O.
0,1347 g Substanz ergaben 18,6 ccm N bei 22° und 768 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{11}O_6N_5Cl$:	Gefunden:
C	51,64	51,57 %
H	2,72	2,65 „
N	15,85	15,71 „.

Dresden, im November 1908.

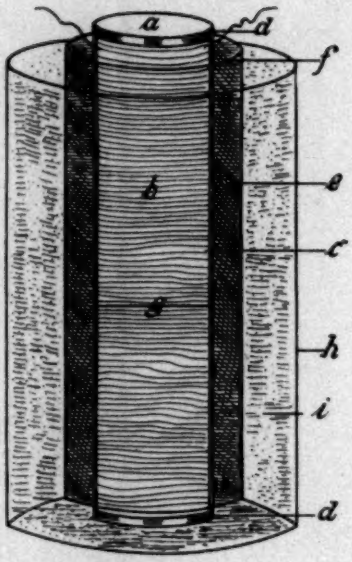
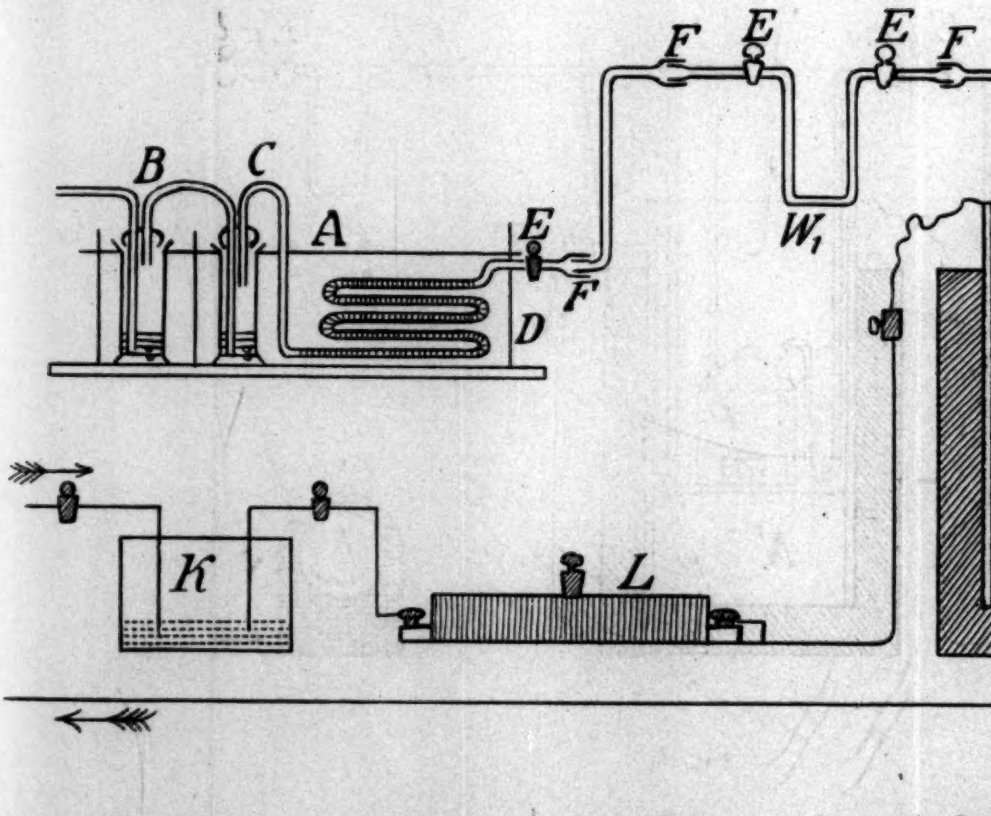


Fig. 1.



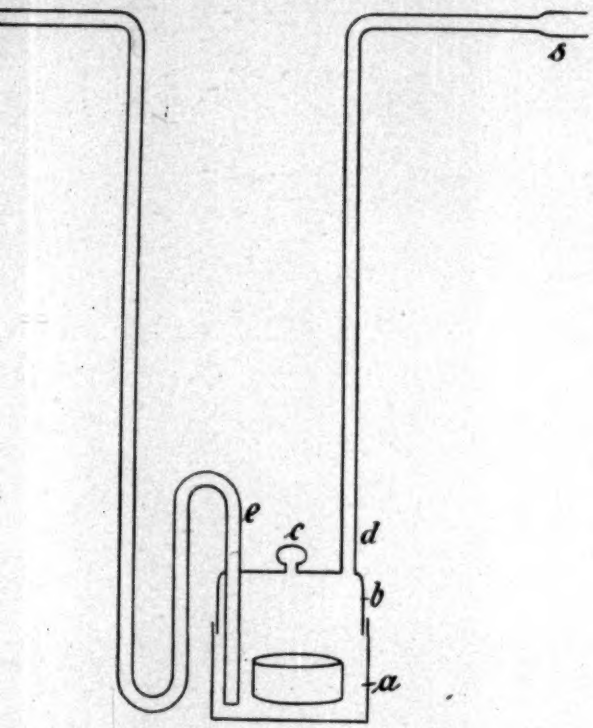


Fig. 2.

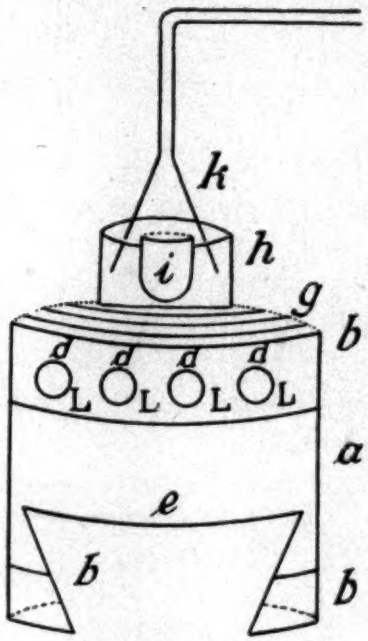


Fig. 3.

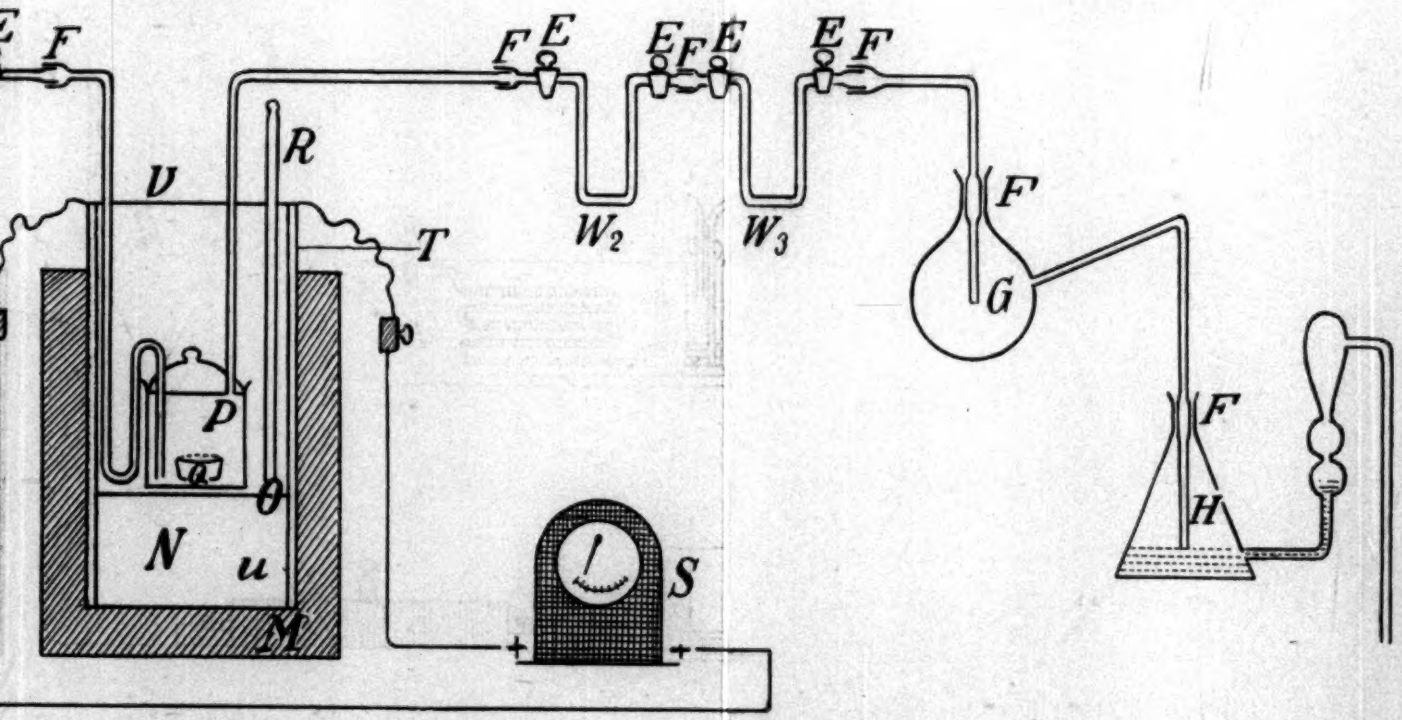


Fig. 4.

A. Gutbier und R. L. Janssen.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

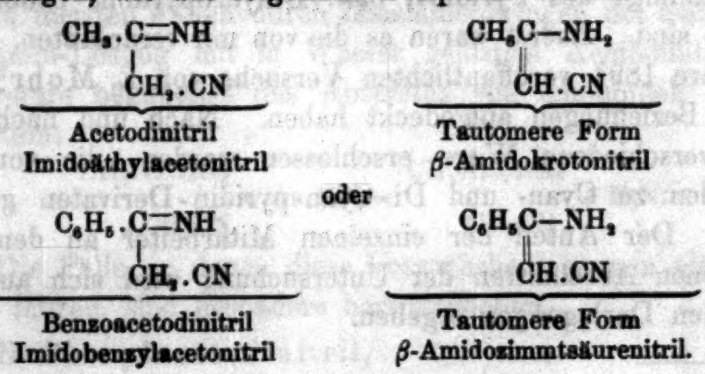
LXXXIX. Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile;

von

E. v. Meyer.

Seitdem von mir im Jahre 1895[1]) über die durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten „Dinitrile“[2]) in umfassender Weise berichtet wurde, ist eine Reihe bemerkenswerter Untersuchungen, die zum Teil ganz neue Beziehungen zu anderen Körperklassen erschlossen haben, ausgeführt worden. Einige sind in dieser Zeitschrift, die meisten als Doktor-Dissertationen erschienen; über letztere soll in tunlichster Kürze im folgenden berichtet werden.[3])

Die chemische Konstitution der Dinitrile kann als festgestellt gelten, etwa in demselben Sinne, wie man von der Konstitution oder Struktur des Acetessigesters spricht. Gleich diesem vermögen die Dinitrile sich in zwei „tautomeren Formen“ zu betätigen, wie aus folgenden Beispielen erhellt:



Acetodinitril — Imidoäthylacetonitril

Tautomere Form — β-Amidokrotonitril

Benzoacetodinitril — Imidobenzylacetonitril

Tautomere Form — β-Amidozimmtsäurenitril.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 81—117.

[2]) Der Kürze wegen sollen die dimolekularen Nitrile Dinitrile genannt werden.

[3]) Vergl. Ber. der math.-phys. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig, 60, 146 ff.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die von mir aufgefundenen zwei Formen des Acetodinitrils[1]) nach obigen Formeln zusammengesetzt sind. Die gleiche Annahme tautomerer Modifikationen für die übrigen Dinitrile ist zulässig, wenn auch bisher nur Wahrscheinlichkeitsgründe dafür sprechen. Jedenfalls läßt sich eine Reihe von Umsetzungen, welche Dinitrile erfahren, am besten durch Annahme der einen, eine große Zahl anderer Umwandlungen durch Voraussetzung der tautomeren Form erklären. Gerade die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen werden an manchen Beispielen zeigen, daß man nicht ohne solche Vorstellungen, wonach eine Verbindung sich nach zwei Richtungen hin chemisch bestätigen oder, wie man sagt, tautomer reagieren kann, zu einer Deutung der Ergebnisse zu gelangen vermag.

Schon die ersten mit Dinitrilen ausgeführten Versuche lehrten die Tatsache kennen, daß die Imid-Gruppe (NH)″ in erster Linie den Angriffspunkt für chemische Umsetzungen solcher Verbindungen bildet: das Imid wird leicht durch Sauerstoff, durch die Radikale (NOH)″, (N.NHC$_6$H$_5$)″ und ähnliche ersetzt; dabei entstehen Verbindungen, die zu weiteren, sehr bemerkenswerten Umwandlungen geneigt sind.[2]) Über die Erweiterung dieses Untersuchungsgebietes ist im 1. Teil dieser Abhandlung berichtet. Der zweite enthält Mitteilungen über Arbeiten, bei denen mancherlei Übergänge der Dinitrile in Abkömmlinge des Pyridins, bzw. Dihydropyridins beobachtet worden sind. Zuerst waren es die von mir veranlaßten, schon im Jahre 1897 veröffentlichten Versuche von E. Mohr[3]), die solche Beziehungen aufgedeckt haben. Nach und nach sind dann verschiedene Wege erschlossen worden, die von den Dinitrilen zu Cyan- und Di-Cyan-pyridin-Derivaten geführt haben. Der Anteil der einzelnen Mitarbeiter an den verschiedenen Abschnitten der Untersuchung wird sich aus den folgenden Darlegungen ergeben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 84 (1895).
[2]) Vgl. dies. Journ. a. a. O.
[3]) Dies. Journ. 56, 124 ff. (1897).

I. Umwandlung der Dinitrile durch Veränderung der Imidogruppe (NH)".

Zu den zuerst bekannt gewordenen Umsetzungen dieser Art (infolge der Einwirkung von Säuren, Säurechloriden, Hydroxylamin, Hydrazinen) sind folgende neue Reaktionen hinzugekommen:

1. Ersatz des Imidwasserstoffs durch Aryl.[1])

Während die Einführung von „Alphylen", wie Methyl, Äthyl u. ähnl. an Stelle des Imidwasserstoffs nicht ohne weiteres gelingt, läßt sich dieser Ersatz durch „Aryle", wie Phenyl, Tolyl, Naphtyl, leicht dadurch herbeiführen, daß man das Dinitril mit einem Salze des Arylamins in Wechselwirkung bringt. Diese Umsetzung gelingt am leichtesten bei Anwendung von Acetodinitril, stößt aber auf Schwierigkeiten, wenn man z. B. Benzoacetodinitril reagieren läßt, versagt auch bei der Einwirkung gewisser Abkömmlinge der Arylamine (z. B. der Nitroderivate). Ob hier sterische Hindernisse obwalten, bleibe dahingestellt.

Acetodinitril und Arylamine: N-Arylacetodinitrile,

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NAr \\ \quad | \\ CH_2CN \end{array},$$

Die Umsetzung des Acetodinitrils in Arylderivate gelingt in den meisten Fällen durch Zusammenbringen der essigsauren Arylamin-Lösung mit in Wasser gelöstem Acetodinitril; die Essigsäure begünstigt das Austreten von Ammoniak bei der Reaktion:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NH \\ \quad | \\ CH_2CN \end{array} + Ar.NH_2 = \begin{array}{l} CH_3.C{=}NAr \\ \quad | \\ CH_2CN \end{array} + H_3N.$$

Die Fälle, in denen diese Versuchsbedingungen nicht zum Ziele führen, sind besonders hervorgehoben.

N-Phenylacetodinitril,

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NC_6H_5 \\ \quad | \\ CH_2CN \end{array},$$

[1]) Vergl. W. Schumacher: Über Abkömmlinge des Diacetonitrils und Benzoacetodinitrils (Dissert. Dresden 1902).

bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Vermischen der Lösungen gleicher Moleküle von Diacetonitril (in Wasser) und von Anilin (in verdünnter Essigsäure) als weißer kristallinischer Niederschlag, der aus Weingeist blendend weiße Nadeln von 115° Schmelzpunkt bildet. Unlöslich in kaltem Wasser, werden sie leicht von Äther, Benzol, absol. Alkohol, Eisessig aufgenommen.

0,2028 g gaben 0,5626 g CO_2 und 0,1146 g H_2O.
0,1474 g Substanz gaben 22,7 ccm N bei 18° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$:	Gefunden:
C	75,94	75,65 %
H	6,32	6,27 „
N	17,72	17,76 „.

Das Verhalten von Phenyldiazoniumsalzen zu dieser Verbindung dient zur Bestätigung ihrer Konstitution; denn Phenyldiazoniumnitrat verwandelt dieselbe in Pyridinlösung in ein Phenylhydrazonderivat dadurch, daß die 2 At. Wasserstoff des Komplexes CH_2CN durch $(N—NHC_6H_5)''$ ersetzt werden. Die neue Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ CN.C{=}N.NHC_6H_5 \end{array}$$

bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, grünlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 149°.

0,1303 g gaben 0,3492 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.
0,2058 g gaben 38,4 ccm N bei 17° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4$:	Gefunden:
C	73,28	73,09 %
H	5,34	5,18 „
N	21,37	21,53 „.

Während diese Verbindung sich gegen kochendes Wasser beständig zeigt, spaltet sie mit Salzsäure leicht Anilin ab unter Bildung von Phenylhydrazon-Cyanaceton[1]):

$$\begin{array}{l} CH_3C{=}NC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ CN.C{=}N.NHC_6H_5 \end{array} + H_2O + HCl = \begin{array}{l} C_6H_5NH_2 \\ \quad | \\ \quad Cl \end{array} + \begin{array}{l} CH_3C{=}O \\ \quad\quad | \\ CN.C{=}N.NHC_6H_5 \end{array}.$$

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 93 (1895).

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,20	64,23 %
H	4,8	5,09 „
N	22,45	22,3 „.

Acetodinitril und Toluidine: N-Tolylacetodinitrile:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N.C_6H_4CH_3 \\ | \\ CH_2CN \end{array}.$$

Alle drei Toluidine liefern unter den oben erwähnten Bedingungen die Verbindungen obiger Zusammensetzung.

Das N-o-Tolylacetodinitril bildet, aus Ligroin sich ausscheidend, perlmutterglänzende Blättchen von 73° Schmelzpunkt, das N-m-Tolylacetodinitril weiße feine Prismen (bei 109° schmelzend), die p-Verbindung endlich weiße Nadeln von 102° Schmelzpunkt (aus Weingeist). Das den Toluidinen isomere Benzylamin erzeugt das in weißen, bei 79° schmelzenden Nadeln kristallisierende N-Benzylacetodinitril:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NCH_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CN \end{array}.$$

Analyse der 4 isomeren Verbindungen: Stickstoff berechnet: 16,27 %.

o-Tolylverbind. 0,1468 g gaben 21,0 ccm N bei 20,5° und 757 mm Druck = 16,17 %.

m-Tolylverbind. 0,215 g gaben 30,5 ccm N bei 20,5° und 760 mm Druck = 16,18 %.

p-Tolylverbind. 0,154 g gaben 22,4 ccm N bei 23,5° und 755 mm Druck = 16,21 %.

Benzylverbind. 0,1766 g gaben 25,5 ccm N bei 21° und 746 mm Druck = 16,33 %.

Die beiden (α- und β-)Naphtylamine $C_{10}H_7NH_2$ verwandeln ebenfalls das Acetodinitril in die entsprechenden Derivate:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NC_{10}H_7 \\ | \\ CH_2.CN \end{array}:$$

das α-Naphtylacetodinitril kristallisiert aus heißem Alkohol in glänzenden Blättchen von 112° Schmelzpunkt, die isomere β-Verbindung in bräunlichen, bei 172° schmelzenden Blättchen.

Analysen. Stickstoffgehalt berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$ = 13,46 %.

α-Naphtylverbind. 0,1689 g gaben 20,2 ccm N bei 22,5° und 745 mm Druck = 13,42 %.

β-Naphtylverbind. 0,1106 g gaben 13,0 ccm N bei 15,5° und 750 mm Druck = 13,55 %.

Der C- und H-Gehalt letzterer wurde ermittelt = 80,85 % und 5,82 %; berechnet: 80,76 % und 5,76 %.

Abkömmlinge des Anilins, welche an Stelle von Wasserstoff Cl, NO_2, NH_2, COOH enthalten, zeigen nicht durchaus ein gleichartiges Verhalten gegenüber dem Acetodinitril: während mit den drei isomeren Mononitroanilinen überhaupt keine Nitrophenylacetodinitrile,

$$\begin{matrix} CH_2.C{=}NC_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2CN \end{matrix},$$

zu erlangen waren, lieferten das m-Chlor- und p-Chloranilin die entsprechenden Chlorphenylacetodinitrile:

$$\begin{matrix} CH_2C{=}NC_6H_4Cl \\ | \\ CH_2CN \end{matrix};$$

die m-Verbindung bildet weiße, bei 136° schmelzende Nadeln, die p-Verbindung weiße Blättchen von 114° Schmelzpunkt. Durch Wechselwirkung des o-Chloranilins mit Acetodinitril gelang auf keine Weise die Gewinnung der isomeren o-Verbindung.

Analysen der 2 Isomeren. Stickstoffgehalt berechnet 14,54 %.

m-Chlorphenylverb. 0,1235 g gaben 16,1 ccm N bei 34° und 753 mm Druck = 14,50 %.

p-Chlorphenylverb. 0,1154 g gaben 14,9 ccm N bei 23° und 755 mm Druck = 14,45 %.

Bei der Einwirkung der drei Phenylendiamine: $C_6H_4(NH_2)_2$ (in essigsaurer Lösung) auf Acetodinitril beteiligen sich beide Aminogruppen, indem 2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des Diamins in Anspruch genommen werden:

$$2\,\begin{matrix} CH_3C{=}NH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} = 2NH_3 + C_6H_4\begin{matrix} N{=}C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CN \end{matrix} \\ N{=}C\begin{matrix} CH_2CN \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}.$$

Die drei isomeren Verbindungen sind kristallinisch, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig. Das o-Phenylen-bis-acetodinitril bildet prismatische, bei 136° schmelzende Blättchen, die m-Phenylenverbindung verfilzte Stäbchen von 185° Schmelzpunkt, das p-Phenylen-Derivat bei 222° schmelzende quadratische Blättchen.

Analysen. Die isomeren Verbindungen enthalten 23,52 % N.

o-Phenylenverb. 0,1302 g gaben 27,5 ccm N bei 22,5° und 745 mm Druck = 23,70 %.

p-Phenylenverb. 0,1584 g gaben 32,9 ccm N bei 20,5° und 751 mm Druck = 23,41 %.

m-Phenylenverb. 0,1610 g gaben 32,8 ccm N bei 12,5° und 738 mm Druck = 23,41 %.

Die C- und H-Bestimmung von letzterer ergab 70,60 % C und 6,06 % H, berechnet sind 70,58 % und 5,88 %.

Mit den drei Amidophenolen reagiert wohl das Acetodinitril, jedoch konnte nur das p-Oxyphenyl-Acetodinitril:

$$CH_3.C(=\overset{1}{N}.C_6H_4(\overset{4}{O}H))(CH_2CN)$$

isoliert werden in Gestalt von feinen bräunlichen Nadeln (Schmelzpunkt 120°). Das entsprechende p-Äthoxyphenyl-acetodinitril:

$$CH_3.C(=NC_6H_4OC_2H_5)(CH_2CN)$$

erhält man leicht durch Wechselwirkung von Acetodinitril und Phenetidin (p-Äthoxyanilin) in essigsaurer Lösung als weiße, bei 138° schmelzende Nadeln.

Stickstoffbestimmungen.

p-Oxyphenylverbindung. 0,1721 g gaben 24,5 ccm N bei 14° und 738 mm Druck = 16,25 %, berechnet 16,09 %.

p-Äthoxylverbindung. 0,1977 g gaben 23,6 ccm N bei 15° u. 758 mm Druck = 13,95 %, berechnet 13,86 %.

Bemerkenswert ist endlich, daß von den drei isomeren Amidobenzoesäuren,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases},$$

das m- und das p-Derivat mit Amidodinitril unter Bildung der Carboxylphenyl-Acetodinitrile:

$$CH_3C(=N.C_6H_4COOH)(CH_2CN),$$

einwirken, die o-Amidobenzoesäure dagegen sich unter gleichen Bedingungen nicht kondensieren läßt. Die m-Verbindung bildet weiße prismatische Nadeln von 206°, die p-Verbindung kleine Nadeln von 158° Schmelzpunkt.

Analysen der Carboxyphenyl-Acetodinitrile (N-Gehalt berechnet 13,86 %).

p-Verbindung. 0,1454 g gaben 17,5 ccm N bei 20,5° und 761 mm Druck = 13,75 %.

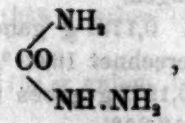
m-Verbindung. 0,146 g gaben 18,1 ccm N bei 22,5° und 745 mm Druck = 13,91 %.

m-Verbindung. 0,1639 g gaben 0,3911 g CO_2 und 0,0776 g H_2O = 65,07 % C und 5,26 % H, berechnet 65,34 % und 4,95 %.

Schließlich sei bemerkt, daß alle die oben beschriebenen N-Arylverbindungen nebst ihren Abkömmlingen durch Einwirkung von Salzsäure leicht unter Rückbildung der zu ihrer Darstellung verwendeten Arylamine gespalten werden, wobei das vorübergehend entstehende Cyanaceton sich in Essigsäure und Ammoniak zerlegt.

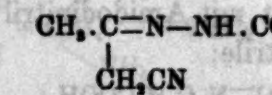
2. Einwirkung von Hydrazinderivaten auf Acetodinitril.[1])

Die Wechselwirkung von Dinitrilen, insbesondere Acetodinitril und Hydrazin, sowie Phenylhydrazin ist an verschiedenen Stellen (a. a. O.) beschrieben worden. Zur Ergänzung dieser Untersuchungen sollte das Verhalten des Acetodinitrils zu Semicarbazid:



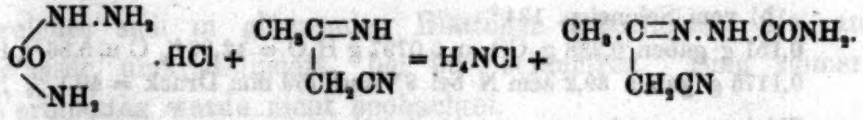
(d. i. Carbaminohydrazin oder Uramidoamin) und ähnlicher Hydrazinderivaten geprüft werden. Es zeigte sich, daß unter besonderen Umständen isomere Produkte auftreten, die noch nicht bestimmt zu deuten sind.

Uramido-Acetodinitril:

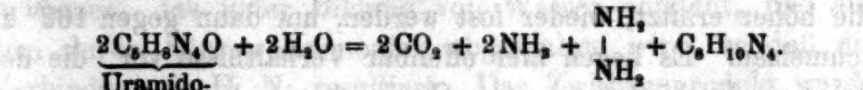


entsteht durch Vermischen äquimolekularer Lösungen von salzsaurem Semicarbazid und Acetodinitril neben Chlorammonium:

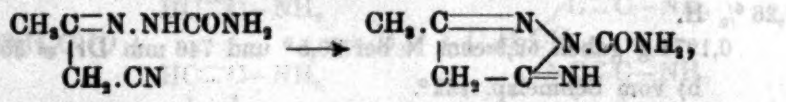
[1]) Vgl. Dissert. von H. Lehmann: Zur Kenntnis der Polymeren des Acetonitrils (Dresden 1903), S. 28—40.



Allmählich scheidet sich ein Niederschlag weißer irisierender Blättchen aus, die bei 165° schmelzen, um schon bei 166° wieder zu erstarren und dann erst bei 220° zu schmelzen. Während bei mehreren Versuchen stets ohne Beimischung dieselbe Verbindung erhalten wurde, entstand nur einmal unter anscheinend gleichen Bedingungen ein isomeres Produkt, unter dem Mikroskop abgeschrägte Prismen, vom Schmelzpunkt 134°, das nach dem Umkristallisieren aus warmem Wasser diesen Schmelzpunkt beibehielt. — Beide Verbindungen lösen sich ohne Veränderung in kalter verdünnter Salzsäure, denn durch Ammoniak werden sie wieder gefällt; aber durch Kochen mit Salzsäure entsteht aus beiden unter Abspaltung von Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin eine Verbindung, die mit einem Produkt der Einwirkung von Hydrazin auf Acetodinitril[1]), Nadeln von 200° Schmelzpunkt, identisch ist, wohl nach folgender Gleichung:



Vielleicht ist die Verbindung von 134° Schmelzpunkt das Uramidoderivat des labilen Acetodinitrils (vgl. S. 497), die von 165° Schmelzpunkt das des stabilen; die Umwandlung des letzteren in eine Substanz von 220° Schmelzpunkt besteht vielleicht in einer intramolekularen Umlagerung:



wie eine solche bei dem Phenylhydrazon des Acetodinitrils schon beobachtet ist.

Analysen der obigen isomeren Verbindungen (mit 42,87 % C, 5,71 % H, 40,00 % N).

a) vom Schmelzp. 165°.

0,1283 g gaben 0,1997 g CO_2 u. 0,07 g H_2O = 42,87 % C u. 6,06 % H.
0,1157 g gaben 39,4 ccm N bei 13,5° u. 758 mm Druck = 40,08 % N.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 98 (1895).

b) vom Schmelzp. 134°.

0,151 g gaben 0,238 g CO_2 u. 0,0797 g H_2O = 42,99 % C u. 5,86 % H.

0,1175 g gaben 39,2 ccm N bei 9° und 759 mm Druck = 40,1 % N.

Thiouramido-Acetodinitril:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N.NHCSNH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2CN \end{array},$$

entsteht analog der entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindung durch Wechselwirkung von Thiosemicarbazid und Acetodinitril:

$$\begin{array}{l} \diagup NH.NH_2 \\ CS \\ \diagdown NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3C{=}NH \\ \quad | \\ \quad CH_2CN \end{array} = H_3N + \begin{array}{l} CH_3.C{=}N.NH.CSNH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2CN \end{array}.$$

Hierbei gelang es, je nach den Versuchsbedingungen, zwei isomere Verbindungen dieser Zusammensetzung zu gewinnen. Die eine (labile?), aus der wäßrig-alkoholischen Lösung beider Komponenten sich ausscheidend, bildet lange Nadeln von 106° Schmelzpunkt. Die andere entsteht bei Anwendung von salzsaurem Thiosemicarbazid (statt des freien); sie bildet irisierende Blättchen (rhombische Tafeln) von 132° Schmelzpunkt, die höher erhitzt, wieder fest werden, um dann gegen 162° zu schmelzen. Es liegen hier offenbar Verhältnisse vor, die den bei den Verbindungen aus Semicarbazid beobachteten entsprechen.

Analysen der isomeren Verbindungen (berechnet 38,45 % C, 5,13 % H 35,89 % N, 20,5 % S).

a) vom Schmelzp. 106°.

0,1694 g gaben 0,2569 g $BaSO_4$ = 20,8 % S.

0,1713 g gaben 0,2425 g CO_2 und 0,0812 g H_2O = 38,60 % C und 5,26 % H.

0,1974 g gaben 62,9 ccm N bei 20,5° und 746 mm Dr. = 35,7 % N.

b) vom Schmelzp. 132°.

0,1691 g gaben 0,2361 g CO_2 und 0,0822 g H_2O = 38,1 % C und 5,4 % H.

0,1207 g gaben 38,5 ccm N bei 19° und 742 mm Dr. = 35,82 % N.

Benzoylhydrazin und Acetodinitril setzen sich in wäßriger Lösung leicht um unter Bildung von Ammoniak und **Benzoylamido-Acetodinitril:**

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N.NH.COC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2CN \end{array},$$

welches sich in glänzenden Blättchen ausscheidet, die, aus Wasser umkristallisiert, bei 90° schmelzen. Eine isomere Verbindung wurde nicht beobachtet.

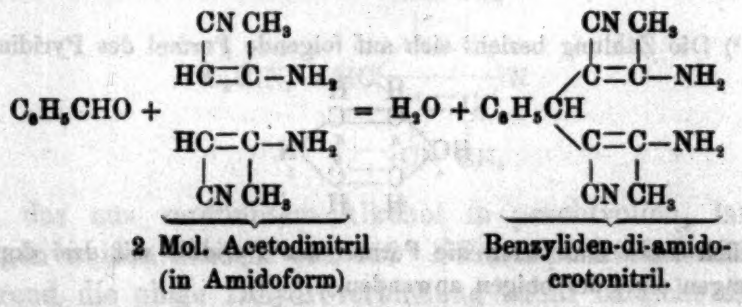
Analyse. 0,1387 g gaben 0,331 g CO_2 u. 0,0757 g H_2O = 65,1 % C und 6,05 % H, berechnet = 65,65 % C und 5,5 % H.

0,1849 g gaben 33,85 ccm N bei 17° und 746 mm Dr. = 20,85 % N, berechnet 20,89 %.

II. Umwandlungen des Acetodinitrils und anderer Dinitrile in Cyan-Abkömmlinge des Pyridins, bzw. Dihydropyridins.

1. Dinitrile und Aldehyde.

Die von mir gemachte Beobachtung[1]), daß Acetodinitril (2 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in eisessig-salzsaurer Lösung unter Austritt von Wasser und Ammoniak eine Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ bildet, hat mein Schüler E. Mohr[2]) näher aufgeklärt; es gelang ihm, bei der Wechselwirkung beider Agentien in einem indifferenten Lösungsmittel ein Zwischenprodukt zu fassen, das unter Bildung von Wasser entsteht, und aus dem durch Säuren Ammoniak abgespalten wird, so daß die Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ resultiert. Das Zwischenprodukt wurde als Benzyliden- (oder Benzal-) Di-amidocrotonsäurenitril, das Endprodukt als 4-Phenyl-2,6-Dimethyl-3,5-Dicyan-Dihydro-Pyridin erkannt; ihre Bildungsweise erhellt aus folgenden Formulierungen:

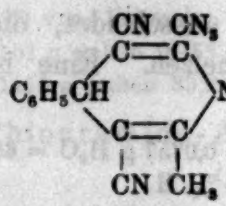


Dieses Zwischenprodukt geht unter Abspaltung von Ammoniak aus den zwei Aminogruppen über in:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 101 (1895).

[2]) Daselbst [2] 56, 125 (1897).



4-Phenyl-2,6-Dimethyl-3,5-Dicyan-1,4-Dihydropyridin. [1])

Da E. Mohr nur aromatische Aldehyde untersucht hatte, wurde von M. Kleinstück[2]) auf meine Veranlassung die Reaktion aliphatischer Aldehyde auf Acetodinitril geprüft, insbesondere die Umwandlung der dabei entstehenden Dihydroverbindungen in die Dicyanpyridin-Derivate durchgeführt, auch das Benzoacetodinitril mit Aldehyden in Wechselwirkung gebracht.[3]) Im folgenden Abschnitt ist darüber berichtet.

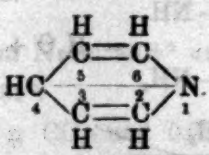
Acetodinitril und Aldehyde.

Aliphatische Aldehyde setzen sich mit Acetodinitril in gleicher Weise um, wie aromatische; bei den Versuchen wurde stets auf die Endprodukte (Dihydropyridine) gefahndet, die weiter zu Abkömmlingen des Pyridins oxydiert wurden.

Acetodinitril und Formaldehyd (4 g und 3 g 40prozent. Formanilin) wurden in Eisessig gelöst, wobei starke Wärmeentwicklung eintritt; nach einiger Zeit scheidet sich ein beträchtlicher Niederschlag aus, wesentlich das 2,6-Dimethyl-3,5-Dicyan-1,4-Dihydropyridin:

---

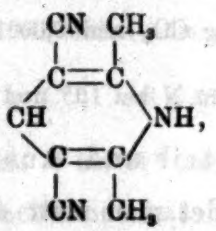
[1]) Die Zählung bezieht sich auf folgende Formel des Pyridins:



Natürlich kann man auch die Formel des Pyridins mit drei doppelten Bindungen statt der obigen anwenden.

[2]) Dissertation: „Über Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Dinitrilen". (Borna-Leipzig 1905).

[3]) Erst lange nach Veröffentlichung der Dissertation Kleinstücks erhielt ich Einblick in einige Heidelberger Dissertationen, die, auf E. Mohrs Veranlassung ausgeführt, einige Ergebnisse mit denen Kleinstücks gemein haben.



das nach kurzem Erhitzen mit mäßig konzentrierter Salzsäure und Umkristallisieren aus Methylalkohol in gelblichen wohlausgebildeten rechteckigen Täfelchen von 222° Schmelzpunkt erhalten wird (in Wasser kaum, in Alkohol, Aceton leicht, in Äther nicht löslich).

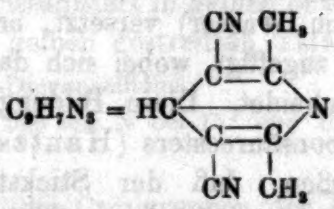
Statt Formaldehyd kann man auch das daraus mit Ammoniak entstehende Hexamethylenamin vorteilhaft mit Acetodinitril in essigsaurer Lösung, der man unter Erhitzen Salzsäure zusetzt, verwenden, um in guter Ausbeute das Dihydropyridinderivat zu gewinnen.

Analyse des Dihydropyridinderivates (berechnete Zusammensetzung):

C = 67,9, H = 5,7, N = 26,4 %.

0,181 g gaben 0,4498 g CO_2 u. 0,0963 g H_2O = 67,8 % C u. 5,95 % H.
0,1534 g gaben 33,9 ccm N bei 15° und 753 mm Druck = 26 % N.

Durch Oxydation mit salpetriger Säure, die man in seine alkoholische Suspension (auf je einen Teil der Verbindung zwei bis drei Teile Alkohol) bis zur Lösung leitet, geht es unter Verlust von 2 At. Wasserstoff (in 1,4-Stellung) in 2,6-Dimethyl-3,5-Dicyanpyridin (kurz: 3,5-Dicyanlutidin):



über, das aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, lanzettförmigen weißen Nadeln von 112° Schmelzpunkt kristallisiert. Während die obige Dihydroverbindung kaum basische Eigenschaften besitzt, löst sich das Pyridinderivat sehr leicht in verdünnter Salzsäure; diese Lösung liefert mit Platinchlorid ein schön kristallisierendes Doppelsalz: $(C_9H_7N_3)_2H_2PtCl_6$.

Analyse des 3,5-Dicyanlutidins; berechnete Zusammensetzung:

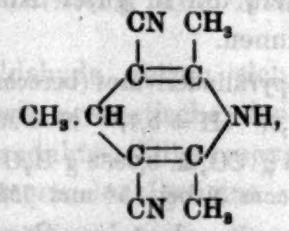
C = 68,8, H = 4,45, N = 26,75 %.

0,2119 g gaben 0,5334 g CO_2 und 0,0901 g H_2O = 68,66 % C und 4,75 % H.

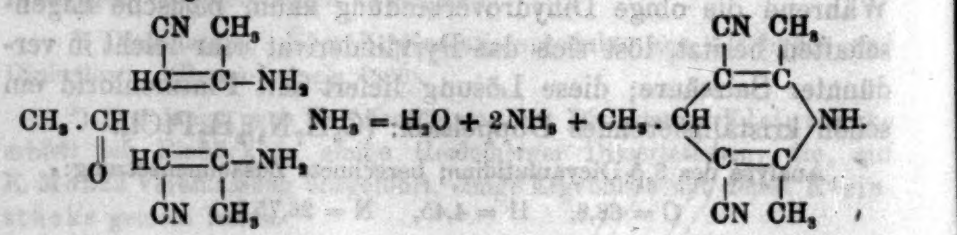
0,0849 g gaben 19,5 ccm N bei 16° und 753 mm Dr. = 26,88 % N.

Acetodinitril und Acetaldehyd.

Am besten verwendet man statt des Acetaldehyds selbst den polymeren Paraldehyd, den man in geringem Überschuß ($1^1/_2$ Mol.) der alkoholischen Lösung von Acetodinitril (2 Mol.) zusetzt. Man sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas unter Erwärmen und wäscht den allmählich gebildeten Niederschlag mit Wasser, um Chlorammonium zu entfernen; der aus verdünntem Alkohol kristallisierte Rückstand liefert sternförmig gruppierte, bei 170° schmelzende Nadeln. Es liegt hier das 2,4,6-Trimethyl-3,5-Dicyandihydropyridin (oder 3,5-Dicyandihydrocollidin):



vor, das in seinen Eigenschaften dem oben (S. 509) beschriebenen Dihydro-Lutidin-Derivat durchaus gleicht. Man kann dasselbe auch bequem mittels Aldehydammoniak gewinnen und verfährt dann wie folgt: 4,1 g Acetodinitril werden, in warmem Wasser gelöst, mit einer Lösung von 3 g Aldehydammoniak (in 20 ccm Wasser) versetzt, erhitzt und langsam verdünnte Salzsäure zugefügt, wobei sich das gesuchte Produkt als Kristallbrei abscheidet. Diese Bildungsweise ist der des Dihydrocollidindicarbonsäureesters (Hantzsch) analog. Man darf hieraus schließen, daß der Stickstoff des Aldehydammoniaks in die Dihydroverbindung eintritt, die zwei Aminogruppen der 2 Mol. Acetonitril aber abgespalten werden, gemäß der Gleichung:

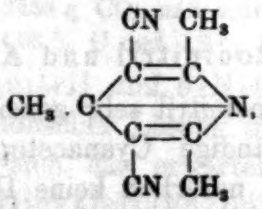


Analyse des Dihydrocollidinderivates (mit 69,86 % C, 6,86 % H, 24,28 % N).

0,132 g gaben 0,3348 g CO_2 und 0,0772 g H_2O = 69,2 % C und 6,54 % H.

0,1207 g gaben 26,0 ccm N bei 21° und 755 mm Dr. = 24,34 % N.

Das Dicyandihydrocollidin hat die Eigenschaften entsprechender Dihydroverbindungen, ist kaum basisch und erfährt beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit starker Salzsäure eine tiefgreifende Spaltung. Durch Oxydation mit salpetriger Säure geht es leicht unter Verlust von 2 At. Wasserstoff in 3,5-Dicyancollidin (d. i. 2,4,6-Trimethyl-3,5-Dicyanpyridin):



über, das aus heißem Wasser in perlmutterglänzenden, bei 111° schmelzenden Schuppen kristallisiert; am leichtesten gewinnt man dasselbe durch langsames Eintragen der genügenden Menge Natriumnitrit in die essigsaure Lösung obiger Dihydroverbindung und sodann durch Fällung mittels konzentriertem wäßrigem Ammoniak; es wird von den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen. Seine Salze sind infolge der schwach basischen Eigenschaften wenig beständig (das chromsaure kristallisiert in gelben prismatischen Blättchen, das pikrinsaure in gelben gestreiften Täfelchen).

Analyse des 3,5-Dicyancollidins:

0,1192 g gaben 25,0 ccm N bei 15° und 752 mm Dr. = 24,6 % N, berechnet 24,56 %.

Die Versuche, die Cyangruppen der Base durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder konzentrierter Salzsäure in Carboxyle überzuführen, um zu der bekannten Collidindicarbonsäure zu gelangen, blieben ergebnislos: das Dicyancollidin bleibt unverändert. — Mit Kaliumpermanganat erfährt das Dicyancollidin Oxydation, und zwar entsteht zuerst sicher die Dicyanpyridintricarbonsäure infolge des Überganges der drei Methyle in drei Carboxyle, jedoch ist diese unbeständig, da sie schon bei 100° allmählich Kohlensäure verliert. Wird das

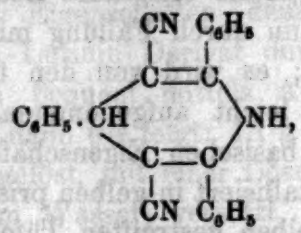
Produkt (ein weißes Kristallmehl) kurz auf 180° im Ölbade erhitzt, der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst und Platinchlorid zugefügt, so fällt das Platindoppelsalz des Dicyanpyridins aus, das die Zusammensetzung: $(C_5H_3(CN)_2N)_2 . H_2PtCl_6$ hat.

0,2285 g gaben 0,0664 g Pt = 29,08 %; berechnet 29,23 %.

Wird das aus der Tricarbonsäure so erhaltene mutmaßliche Dicyanpyridin mit starker Kalilauge erhitzt, so entwickelt sich stark Ammoniak; das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, kann nach ihren Reaktionen als die von Weber dargestellte 3,5-Pyridindicarbonsäure angesprochen werden.

Benzoacetodinitril und Aldehyde.

Da das Benzoacetodinitril sehr geneigt ist, durch Säuren in das ziemlich beständige Cyanacetophenon überzugehen, welches mit Aldehyden natürlich keine Dihydropyridinderivate bilden kann, so muß man, um diese zu gewinnen, unter besonderen Bedingungen arbeiten. Das Produkt der Wechselwirkung von 2 Mol. Benzoacetodinitril und 1 Mol. Benzaldehyd: das 2,4,6-Triphenyl-3,5-Dicyandihydropyridin:

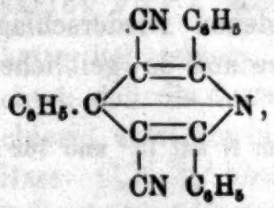


z. B. läßt sich aus der absolut-alkoholischen Lösung beider Komponenten mit ganz trockener Salzsäure herstellen, besser noch dadurch, daß man statt Benzaldehyd sein Kondensationsprodukt mit Ammoniak, das Hydrobenzamid anwendet und seine, mit Benzoacetodinitril vermischte alkoholische Lösung in der Wärme tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Man erhält das Dihydropyridinderivat durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol in gelblichen irisierenden Täfelchen von 268° Schmelzpunkt.

0,2126 g gaben 0,6485 g CO_2 und 0,0945 g H_2O = 83,2 % C und 4,97 % H; berechnet 83,57 % C und 4,74 % H.

0,1595 g gaben 16 ccm N bei 16° und 752 mm Druck = 11,73 % N; berechnet 11,70 %.

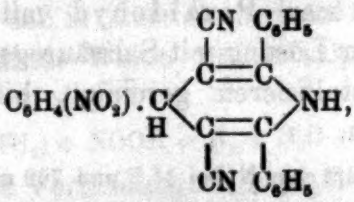
Durch Lösen desselben in Eisessig und Zusatz von Natriumnitrit entzieht die frei werdende salpetrige Säure 2 At. Wasserstoff und führt die Verbindung in das entsprechende Triphenyldicyanpyridin über:



das aus Eisessig in zarten Nadeln (Schmelzp. 238°) kristallisiert und kaum basische Eigenschaften besitzt.

0,1114 g gaben 0,3438 g CO_2 und 0,0433 g H_2O = 84,17 % C und 4,35 % H; berechnet 84,03 % C und 4,2 % H.

Benzoacetodinitril und o-Nitrobenzaldehyd lassen sich in absolut-alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas kondensieren derart, daß sich das erwartete 2,6-Diphenyl-4-o-Nitrophenyl-3,5-Dicyandihydropyridin:

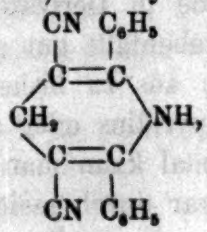


bildet; das bei der Reaktion ausgeschiedene Produkt wird nach dem Auswaschen mit Wasser (zur Entfernung des Chlorammoniums) am besten aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert und bildet gelbe rechteckige Täfelchen, die bei 258° unter Rotfärbung schmelzen. Im Lichte wird diese Verbindung dunkler, gewinnt aber im Dunkeln wieder die ursprüngliche Färbung.

0,1655 g gaben 0,4492 g CO_2 und 0,0629 g H_2O = 74,02 % C und 4,25 % H; berechnet 74,26 % C und 3,96 % H.

0,0812 g gaben 10,05 ccm N bei 21° und 755 mm Dr. = 13,97 % N; berechnet 13,86 %.

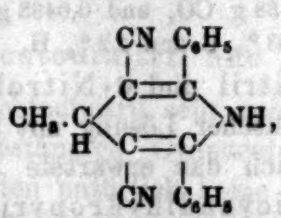
Das 2,6-Diphenyl-3,5-Dicyandihydropyridin:



erhält man am besten durch Erhitzen einer mit Hexamethylenamin und wenig Wasser vermischten alkoholischen Lösung von Benzoacetodinitril unter allmählichem Zusatz konzentrierter Salzsäure (vgl. oben die analoge Reaktion des Acetodinitrils); den schließlich entstandenen Niederschlag kristallisiert man mehrmals um; man gewinnt so gelbliche Nadeln von 228° Schmelzpunkt.

0,0959 g gaben 12,0 ccm N bei 15° und 762 mm = 14,87 % N; berechnet 14,84 %.

Mit Acetaldehyd läßt sich Benzoacetodinitril am besten zu 2,6-Diphenyl-4-Methyl-3,5-Dicyandihydropyridin:



so umsetzen, daß man Paraldehyd mit dem Dinitril in absolut-alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt; durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt, bildet es bei 267° schmelzende Nadeln.

0,1146 g gaben 13,9 ccm N bei 17° und 762 mm Dr. = 14,24 % N; berechnet 14,14 %.

Durch obige Versuche ist gezeigt worden, daß sich unter geeigneten Bedingungen Aldehyde mit Dinitrilen zu Dihydropyridin-Derivaten kondensieren lassen, die ihrerseits durch Oxydation unter Abgabe von 2 At. Wasserstoff (in Stellung 1,4) in die entsprechenden Abkömmlinge des Pyridins übergehen.

2. Entstehung von Abkömmlingen des 3- (oder β-) Cyanpyridins aus Dinitrilen.

Im vorigen Abschnitte ist die leichte Überführung der Dinitrile mittels Aldehyde in Derivate des 3,5-Dicyanpyridins dargelegt worden. Ein ebenfalls gut gangbarer Weg eröffnet sich, von den Dinitrilen aus zu bisher kaum bekannten Abkömmlingen des 3-Cyanpyridins oder des Nitrils der Nicotinsäure zu gelangen. Einmal kann man solche aus dem Acetodinitril allein, und zwar durch geeignete Selbstkondensation

erzielen (Abschnitt a), sodann durch Umsetzung der verschiedenen Dinitrile mit ungesättigten Ketonen gewinnen (Abschnitt b).

a) Kondensation von 2 Mol. Acetodinitril.

Holtzwart hatte bei seinen, durch mich veranlaßten Versuchen[1]) beobachtet, daß die durch Vereinigung von Acetodinitril mit Acetylchlorid entstehende Verbindung, mit Wasser zersetzt, in eine Base: $C_8H_9N_3$ übergeht, die sich also aus 2 Mol. Acetodinitril durch Austritt von Ammoniak gebildet hat:

$$2C_4H_6N_2 - H_3N = C_8H_9N_3.$$

Daß diese Base aus dem Acetodinitril durch verschiedene Ammoniak entziehende Mittel entsteht, besonders bei Ausschluß von Wasser, wurde von mir beobachtet[2]); es gelang mir fernerhin, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselbe eine Verbindung $C_8H_8N_2O$ von schwach sauren Eigenschaften darzustellen, deren Entstehung und Verhalten darauf schließen ließen, daß in jener Base eine Aminogruppe enthalten sei, die in bekannter Weise mittels salpetriger Säure durch Hydroxyl ersetzt wird:

$$C_8H_7N_2(NH_2) + NOOH = N_2 + H_2O + C_8H_7N_2(OH).$$

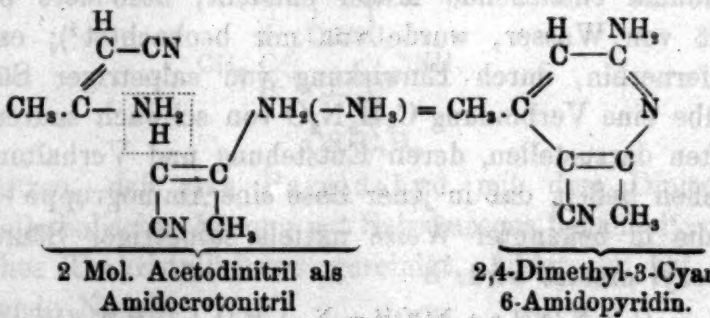
Eine isomere Verbindung: $C_8H_8N_2O$ war aus dem Acetodinitril durch Kochen mit Wasser von meinem Schüler Holtzwart[3]) schon dargestellt worden. Über die chemische Konstitution beider (durch die Vorsilbe α- und β- unterschiedener) Stoffe war noch tiefes Dunkel gebreitet. Die von Holtzwart darüber vermutungsweise geäußerte Ansicht darf jetzt als widerlegt gelten, nachdem sich gezeigt hat, daß die obige Base $C_8H_9N_3$ ein Abkömmling des Amido-3-Cyanpyridins, die daraus entstehende (α-)Verbindung $C_8H_8N_2O$ das entsprechende Oxy-3-Cyanpyridinderivat ist. Die isomere β-Verbindung steht letzterem sehr nahe; über die Ergebnisse einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung meines Schülers C. Starke wird unten kurz berichtet werden.

Den sorgsamen Beobachtungen meines Schülers W. Henning

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 241 (1889).
[2]) Daselbst [2] 52, 88 (1895).
[3]) Daselbst [2] 39, 239 (1889).

ist der Nachweis der Beziehungen der obigen Verbindungen zum Pyridin zu verdanken; die Einzelheiten sind in seiner Dissertation[1]) S. 31—50 enthalten. Freilich hat sich in betreff der Stellung der Amino- bzw. Hydroxylgruppe im Pyridin auf Grund weiterer Untersuchungen eine geringfügige Änderung der von Henning benutzten Formeln notwendig gemacht. Das Ergebnis aller Versuche läßt sich, wie folgt, zusammenfassen:

Durch Austritt von 1 Mol. Ammoniak aus 2 Mol. Acetodinitril entsteht eine Base ($C_8H_9N_3$), die als 2,4-Dimethyl-3-Cyan-6-Amidopyridin anzusprechen ist. Ihre Bildungsweise läßt sich durch folgende Formelgleichungen veranschaulichen:



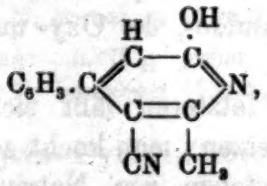
2 Mol. Acetodinitril als Amidocrotonitril — 2,4-Dimethyl-3-Cyan-6-Amidopyridin.

Der Zusammenschluß der 2 Mol. Acetodinitril kommt hiernach so zustande, daß einmal die Aminogruppe des einen Mol. sich mit dem At. Wasserstoff aus CH.CN des anderen Mol. zu Ammoniak vereinigt, welches austritt, sodann die 2 At. Wasserstoff des NH_2 des zweiten Mol. Acetodinitril zum Cyanstickstoff des ersteren Mol. wandern: ein Vorgang, der bei Kondensationen von Cyanverbindungen häufig zu beobachten ist. — Die obige Formulierung führt zu der Pyridinformel mit 3 doppelten Bindungen; ebenso zulässig ist übrigens die Annahme einer „Diagonalbindung" zwischen N und $C_{(4)}$, wie sie für die Pyridinderivate des vorigen Abschnittes benutzt wurde.

Wie schon erwähnt, läßt sich in obiger Base (NH_2) durch Hydroxyl (OH) ersetzen, dieses durch Chlor, an dessen Stelle Wasserstoff eingeführt werden kann: Verbindungen, die im folgenden beschrieben sind.

[1]) Beitrag zur Kenntnis der tri- und dimolekularen Nitrile (Borna-Leipzig 1907).

Das von Holtzwart zuerst gewonnene Dimethylcyanamidopyridin, dessen Entstehungsweise und Formel oben angegeben sind, bildet, aus kochendem Wasser kristallisierend, bei 222° schmelzende weiße Nadeln. Die in der „Holzwartschen Base" angenommene Aminogruppe (NH_2) ist, wie schon von mir beschrieben, leicht ersetzbar durch Hydroxyl (OH), am einfachsten durch Zusatz wäßriger Natriumnitritlösung zu der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure, worauf sich, bei richtiger Konzentration, das 2,4-Dimethyl-3-Cyan-6-Oxypyridin:



in feinen Nadeln, über 260° unter Zersetzung schmelzend, ausscheidet. Dieselbe Verbindung bildet sich in guter Ausbeute durch 5 Stunden lang anhaltendes Kochen einer Lösung von gleichen Mol. Acetodinitril und Äthylenbromid in 70prozent. Alkohol oder durch kürzeres Erhitzen einer solchen Lösung im Einschlußrohre (auf 160°). Äthylenbromid bewirkt beim Erhitzen mit Acetonitril, wie ich früher beobachtete, bei Ausschluß von Wasser, die glatte Abspaltung von Ammoniak und die Bildung des obigen Amidopyridin-Derivates; bei Anwesenheit von Wasser wird dieses im Entstehungszustande in obige Oxyverbindung umgewandelt.

0,1307 g gaben 0,3089 g CO_2 und 0,0684 g H_2O = 64,46 % C und 5,8 % H.

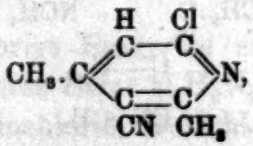
0,0713 g gaben 12,3 ccm N bei 20° und 742 mm Dr. = 19,15 % N.

Berechnet sind C = 64,86 %, H = 5,41 %, N = 18,92 %.

Letztere wird durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor, gemäß der Gleichung:

$$C_8H_7N_2(OH) + PCl_5 = HCl + POCl_3 + C_8H_7N_2Cl$$

in das 2,4-Dimethyl-3-Cyan-6-Chlorpyridin:



übergeführt, welches aus dem mit Alkohol und wenig Wasser versetzten Produkte der Reaktion in dünnen irisierenden

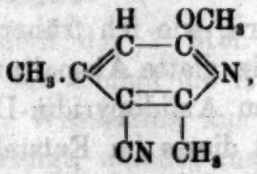
Blättchen von 65° Schmelzpunkt sich ausscheidet; es besitzt den solchen Chlorverbindungen eigentümlichen betäubenden Geruch, ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

0,102 g gaben 15,2 ccm N bei 20° und 753 mm Dr. = 16,82 % N; berechnet 16,79 %.

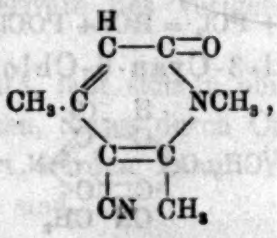
0,156 g gaben 0,1372 g AgCl = 21,74 % Cl, berechnet 21,72 % Cl

Dieses Chlorpyridinderivat läßt sich durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (auf 180° im Einschlußrohr) glatt in das von Holtzwart und mir beschriebene Amidopyridinderivat (beobachteter Schmelzp. 222°) überführen. So ist der Zusammenhang der Amido-, der Oxy- und der Chlorverbindung vollkommen erwiesen.

Das Chlor der letzteren läßt sich ferner leicht durch Methoxyl (OCH_3) ersetzen: man kocht seine methylalkoholische Lösung mit einer solchen von Natriummethylat; nach dem Eindunsten wird der Rückstand zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser gewaschen; das Ungelöste kristallisiert aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die bei 96° schmelzen und gegen 239° sieden. Es liegt hier das 2,4-Dimethyl-3-Cyan-6-Methoxylpyridin:



vor, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure in die Oxyverbindung (260° Zersetzungspunkt) und durch starkes Erhitzen für sich (auf etwa 300°) zum großen Teil in eine isomere „Methazi"verbinduug übergeht. Letztere ist das durch Wanderung des Methyls an den Stickstoff entstehende 2,4-Methyl-3-Cyan-N-Methyl-6-Pyridon:



welches sehr leicht aus dem obigen 6-Oxypyridinderivat durch Erwärmen einer alkalisch-methylalkoholischen Lösung des

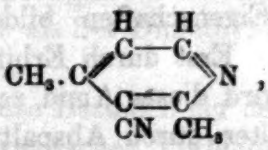
letzteren mit überschüssigem Jodmethyl zu gewinnen ist; der Rückstand enthält nach Vollendung der sich schnell abspielenden Reaktion eine kleine Menge der obigen Methoxylverbindung, die beim Behandeln mit Wasser zurückbleibt, und in fast quantitativer Ausbeute das „Pyridon" obiger Zusammensetzung, das sich in Wasser löst und aus diesem durch Zusatz von Kalilauge in Nadeln abgeschieden wird, welche bei 125° schmelzen.

Analysen:

Methoxylverbindung: 0,1094 g gaben 16,5 ccm N bei 13° und 739 mm Druck = 17,34 % N; berechnet 17,28 % N.

Methaziverbindung: 0,173 g gaben 24,7 ccm N bei 9° und 770 mm Druck = 17,32 % N; berechnet 17,28 % N.

2,4-Methyl-3-Cyan-Pyridin (oder β-Cyan-α, γ-Lutidin):



ist durch Ersatz des Chloratoms mittels Wasserstoffs aus der oben beschriebenen Chlorverbindung so zu gewinnen, daß man diese in mäßig konzentrierter Salzsäurelösung mit Zink (granul.) so lange behandelt, bis eine Probe derselben mit Wasser keine Ausscheidung mehr gibt. Sodann wird die Lösung mit überschüssigem starken Ammoniak versetzt und mit sehr viel Äther ausgeschüttelt; letzterer, mit Kalk getrocknet und mit Tierkohle digeriert, hinterläßt eine basisch riechende Kristallmasse, die, im Vakuum destilliert, neben wenig stark pyridinartig riechendem Öl farblose Prismen obiger Zusammensetzung liefert. Dieses „Cyanlutidin" siedet unter 15 mm Druck bei 108°, unter gewöhnlichem Druck gegen 218°, schmilzt bei 53°.

0,115 g gaben 0,305 g CO_2 u. 0,0593 g H_2O = 72,33 % C u. 5,76 % H; berechnet 72,73 % C u. 6,06 % H.

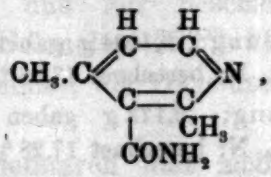
0,1235 g gaben 22,8 ccm N bei 15° u. 752 mm Dr. = 21,4 % N; berechnet 21,21 % N.

Es ist eine einsäurige Base, die ein bei 187° schmelzendes chlorwasserstoffsaures Salz: $C_8H_8N_2.NCl$, bildet; letzteres vereinigt sich mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid zu kristallisierenden Verbindungen von folgender analytisch festgestellten Zusammensetzung:

$(C_8H_8N_2)_2.H_2PtCl_6$, unter Zersetzung schmelzend,
$C_8H_8N_2.HAuCl_4$, Schmelzp. 172°,
$C_8H_8N_2.HCl.HgCl_2$, Schmelzp. 178°.

Das Pikrat: $C_8H_8N_2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet schwer lösliche, gelbe, bei 161° schmelzende Prismen.

Das Cyan dieser Base läßt sich außerordentlich schwierig verseifen: durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (auf 180° im Rohr) wird das Amid der Lutidin-Carbonsäure:



erzeugt, das feine Nadeln (mit $^1/_2$ Mol. Kristallwasser) von schwach basischen Eigenschaften bildet; scharf getrocknet schmilzt es bei 191°. Erst durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 220° wird dieses Amid zersetzt, so daß sich die Carbonsäure und weiter durch Abspaltung von CO_2 das 2,4-Dimethylpyridin (α-γ-Lutidin) bildet. Dieses, durch Kalilauge aus dem Eindampfrückstand als Öl abgeschieden und mit Äther aufgenommen, wurde, da nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen, in ätherischer Lösung mittels HCl-Gas in das Salz: $C_5H_3(CH_3)_2N.HCl$ übergeführt, das mit Platinchlorid ein normales Doppelsalz in orangeroten monoklinen Kristallen lieferte.[1])

Analyse des Amids + $^1/_2$ Mol. H_2O.

0,7514 g verloren durch Erhitzen 0,0448 g H_2O =

0,1045 g gaben 0,229 g CO_2 und 0,0631 g H_2O = 60,05% C und 6,78% H; berechnet 60,37% C u. 6,91% H.

Analyse des bei 110° getrockneten Amids:

0,1036 g gaben 0,2421 g CO_2 und 0,0622 g H_2O = 63,73% C und 6,72% H; berechnet 64,00% C u. 6,67% H.

0,0928 g gaben 15,2 ccm N bei 16° u. 744 mm Dr. = 18,69% N; berechnet 18,67%.

Analyse des Platinchlorid-Doppelsalzes:

0,0914 g hinterließen 0,0287 g Pt = 31,36%; berechnet 31,25%.

---

[1]) Der Schmelzpunkt dieses Platinsalzes: 208° stimmt merkwürdigerweise mit dem des isomeren Salzes von 2,6-Dimethylpyridin überein.

Über die dem 2-4-Dimethyl-3-Cyan-6-Oxypyridin isomere β-Verbindung Holtzwarts ($C_8H_8N_2O$).

Die oben beschriebenen, durch Kondensation von 2 Mol. Acetodinitril entstehenden Verbindungen sind als 3-Cyan-Pyridin-Derivate aufgefaßt worden. Für die Annahme, daß sie die Gruppen (NH_2) und (OH) in 6-(α) Stellung enthalten, ist eine früher von mir übersehene Beobachtung von Moir[1]), der sich ebenfalls mit der Oxyverbindung $C_8H_8N_2O$ beschäftigt hat, entscheidend gewesen: durch Erhitzen derselben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelang es ihm, unter Abspaltung von CO_2 und Ammoniak das von Hantzsch[2]) früher entdeckte sog. Pseudolutidostyril zu gewinnen. Da in diesem der Sauerstoff in α-(oder-6) Stellung zum Stickstoff steht, so muß man auch in dem ursprünglichen Produkte diese Beziehung annehmen, also dasselbe als 2-4-Dimethyl-3-Cyan-6-Oxypyridin, wie geschehen, auffassen.

Moir glaubt nun das Bestehen der dem letzteren isomeren oben erwähnten Holtzwartschen Verbindung $C_8H_8N_2O$ in Abrede stellen zu müssen. Weisen schon die Beobachtungen Holtzwarts auf ein bestimmtes chemisches Individuum hin, so haben die Versuche Starkes, die demnächst in einer Dissertation zur Veröffentlichung gelangen werden, dies unzweifelhaft erwiesen; es sei, ohne auf Einzelheiten einzugehen, nur das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung mitgeteilt.

Wird nach Holtzwart[3]) durch Kochen der wäßrigen Lösung von Acetodinitril die Verbindung $C_8H_8N_2O$ dargestellt, so hat sich bei neuen Versuchen gezeigt, daß dieses Produkt, wenn es nicht besonders gereinigt wird, stets in größerer oder geringerer Menge die isomere α-Verbindung (Oxypyridinderivat) beigemengt enthält; es liegt ja sehr nahe, die Bildung gerade dieser bei der Kondensation von 2 Mol. Acetodinitril unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak und Aufnahme von 1 Mol. Wasser anzunehmen. In der Tat entsteht das Oxypyridinderivat in vorwiegender Menge bei lange fortgesetztem Kochen der Lösung oder bei Zusatz von wenig verdünnter Essigsäure. Die beiden

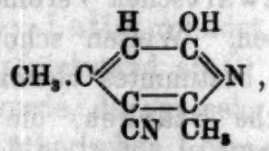
---

[1]) Journ. Chem. Soc. 81, 100.
[2]) Ber. 17, 2904.
[3]) Dies. Journ. [2] 39, 239.

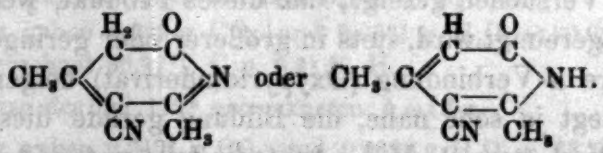
isomeren Verbindungen stehen hiernach in nahen Beziehungen zueinander. Ihre Trennung beruht nur auf ihrem Verhalten zu verdünnter kalter Natronlauge: das Dimethylcyanoxypyridin ist darin löslich, die Holtzwartsche (β-) Verbindung nicht.

Von großem Interesse ist das Verhalten der letzteren zu Fünffach-Chlorphosphor: Holtzwart hatte kurz darauf hingewiesen, daß dabei eine chlorfreie Verbindung: $C_8H_6N_2$ gebildet werde. Läßt man auf das nicht mit Natronlauge gereinigte Produkt, also das Gemisch der zwei Verbindungen, PCl_5 einwirken, so entsteht mehr oder weniger von dem Dimethylcyanchlorpyridin (S. 517). Führt man aber die gleiche Reaktion mit der gereinigten, in Natronlauge unlöslichen β-Verbindung $C_8H_8N_2O$ aus, so bildet sich nicht das letztere, wohl aber das Produkt $C_8H_6N_2$. Die Konstitution dieses letzteren wird sich folgern lassen, wenn die des ersteren ermittelt ist.

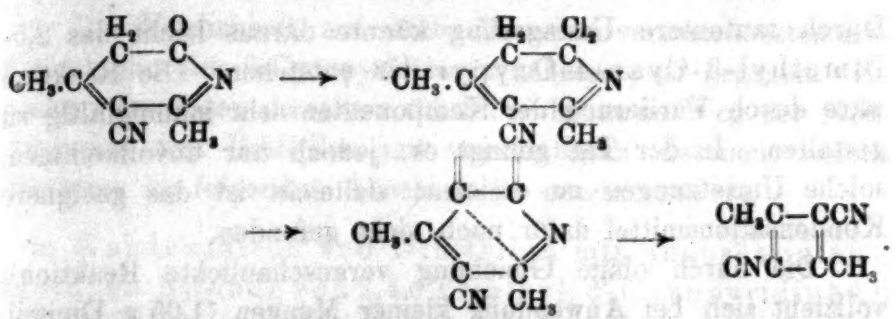
Auf Grund ihrer Bildungsweise und der nahen Beziehungen zum Dimethylcyanoxypyridin:



kann man mit großer Wahrscheinlichkeit die Holtzwartsche Verbindung als das isomere Dimethyl-Cyan-6-Pyridon betrachten, das aus ersterem durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffs entweder zum Kohlenstoff (5-) oder zum Stickstoff (1-) entsteht:



Die Unlöslichkeit in Natronlauge spricht für die erstere Formel. Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor wird zuerst das Sauerstoffatom durch 2 At. Chlor ersetzt werden, dann Abspaltung von 2 Mol. Chlorwasserstoff erfolgen, bei deren Bildung die 2 At. Wasserstoff des Komplexes CH_2 in Anspruch zu nehmen sind; man kommt durch diese Überlegung zu folgender Auffassung von der Entstehung des Produktes $C_8H_6N_2$:



Es tritt hiernach infolge der Abspaltung der 2 Mol. HCl Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 5- und 2- des ursprünglichen Pyridin-Ringes ein, und die Gruppe C—N fügt sich als Cyan C≡N dem Kohlenstoffatom (5-) an. Die Verbindung wäre hiernach ein Abkömmling des Tetramethins

$$\begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad\; \| \\ HC-CH \end{matrix},$$

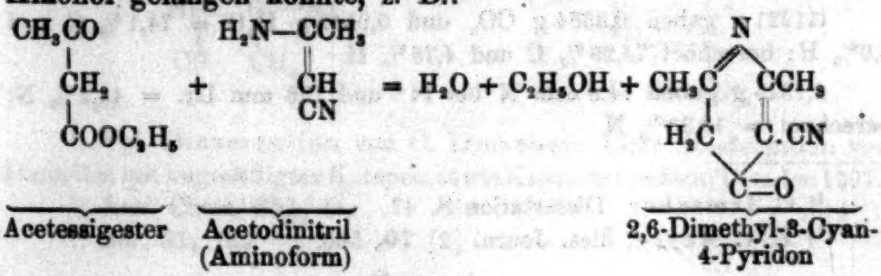
und zwar 1,3-Dimethyl-2-4-Dicyantetramethin. — Legt man die zweite Formel des Pyridons (mit der Gruppe >NH-CO-) zugrunde, so gelangt man bei Annahme gleicher Reaktionen zu derselben Konstitution der Verbindung $C_8H_6N_2$.

Nun gelingt es in der Tat, durch starkes Erhitzen der letzteren mit konzentrierter Salzzäure, leider in geringer Ausbeute, eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ zu gewinnen, die, durch Übergang der 2 Cyangruppen in 2 Carboxyle entstanden, als Dimethyltetramethindicarbonsäure:

$$\begin{matrix} CH_3.C-CCOOH \\ \| \quad\; \| \\ COOH.C-CCH_3 \end{matrix},$$

anzusprechen ist.

Nach den Beobachtungen über die Kondensation von 2 Mol. Acetodinitril (s. obigen Abschnitt a) zu 3-Cyanpyridinen war zu erwarten, daß man zu ähnlichen Derivaten des Pyridins durch Wechselwirkung von 1 Mol. Acetodinitril und 1 Mol. eines β-Ketonsäureesters unter Abspaltung von Wasser und Alkohol gelangen könnte, z. B.:



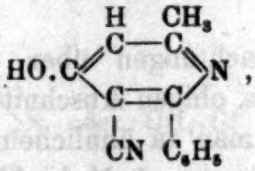
Acetessigester — Acetodinitril (Aminoform) — 2,6-Dimethyl-3-Cyan-4-Pyridon

Durch tautomere Umlagerung könnte daraus leicht das 2,5-Dimethyl-3-Cyan-4-Oxypyridin entstehen. Die Reaktion wäre durch Variierung der Komponenten sehr mannigfaltig zu gestalten. In der Tat gelingt es, jedoch nur unvollkommen, solche Umsetzungen zu erzielen; vielleicht ist das geeignete Kondensationsmittel dafür noch nicht gefunden.

Die durch obige Gleichung veranschaulichte Reaktion[1]) vollzieht sich bei Anwendung kleiner Mengen (1,05 g Dinitril, 1,85 g Ester) und bei Anwesenheit eines Tropfens Piperidin; in der Siedewärme erstarrt die Lösung; das aus kochendem Alkohol umkristallisierte Produkt von obiger Zusammensetzung bildet weiße Nädelchen, die bei 280° noch nicht schmelzen; seine leichte Löslichkeit in Alkalien spricht dafür, daß es das oben genannte Oxypyridin-Derivat ist.

Mehrere Analysen dieser Verbindungen gaben für Stickstoff und Wasserstoff gut stimmende Werte: 19,1 %, 19,2 % N, berechnet 18,92 %; 5,43 % H, berechnet 5,41 %; für Kohlenstoff nur einmal 64,8 % statt 64,86 % berechnet, sonst zu niedrige Werte.

Eine entsprechende Umsetzung vollzieht sich bei der Wechselwirkung von gleichen Mol. Benzoacetodinitril und Acetessigester durch den Einfluß von Salzsäuregas; jedoch geht die Reaktion zum Teil weiter, wie man an der unvermeidlichen Bildung von Chlorammonium erkennt. Das analog der eben beschriebenen Verbindung entstandene 2-Phenyl-6-Methyl-3-Cyan-4-Pyridon oder wahrscheinlich das tautomere Oxypyridin-Derivat[2]):



kristallisiert aus Alkohol in weißen, bei 244° schmelzenden Blättchen. —

0,1221 g gaben 0,3384 g CO_2 und 0,0549 g H_2O = 74,1 % C und 5,0 % H; berechnet 74,29 % C und 4,76 % H.

0,1315 g gaben 14,8 ccm N bei 14° und 756 mm Dr. = 13,2 % N; berechnet = 13,33 % N.

---

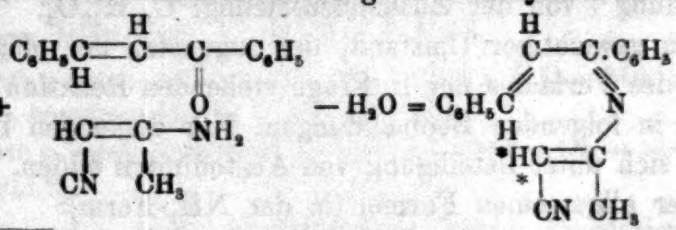
[1]) C. Irmscher, Dissertation S. 47.

[2]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 70, 560.

Die Möglichkeit, auf solche Weise zu verschiedensten Abkömmlingen des 3-Cyanpyridins zu gelangen, ist gegeben. Zu andern Derivaten desselben führt der bequeme Weg der Kondensation von Dinitrilen mit ungesättigten Ketonen, welche Reaktion im folgenden Abschnitt (b) beschrieben ist.

b) Kondensation von Dinitrilen mit ungesättigten Ketonen: Bildung von 2,4,6 Trialkyl-3-Cyanpyridinen.[1])

Daß gewisse ungesättigte Verbindungen sich mit Natrium-Acetessigester und ähnlichen Estern vereinigen lassen, ist zuerst gleichzeitig von Claisen und von Michael beobachtet worden; außer diesen Forschern haben Auwers, Vorländer, Stobbe, Knövenagel dieses Gebiet bearbeitet. Eine von letzterem[2]) erforschte Reaktion, die Umsetzung von Acetessigester und Benzalacetophenon bei Gegenwart von Natriumäthylat, wodurch aus dem Additionsprodukt unter Austritt von Wasser eine cyklische Verbindung entsteht, kann als Vorbild der im folgenden beschriebenen Reaktionen gelten; aber es zeigt sich dabei ein gewichtiger Unterschied: während Knövenagel bei dieser Umsetzung nur die Abspaltung von Wasser konstatierte, ebenso bei der Wechselwirkung des dem Acetessigester entsprechenden Amidokrotonsäureesters mit Benzalacetophenon[3]), entstanden bei den analogen Versuchen mit Dinitrilen und dem genannten Keton unter weiterer Loslösung von 2 At. Wasserstoff direkt Pyridin-Derivate, nicht solche des Dihydropyridins, deren Bildung man hätte erwarten sollen. Denn folgende Vorgänge konnte man, nach Analogie mit dem oben angedeuteten Reaktionen, voraussehen, und zwar bei der Wechselwirkung von Benzal-Acetophenon und Acetodinitril: Zunächst Bildung eines Anhydrids aus beiden:



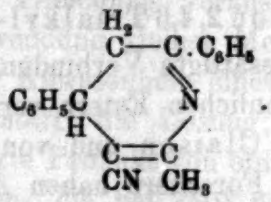
[1]) Vgl. Dissertation von C. Irmscher: Über Kondensation von Dinitrilen mit ungesättigten Ketonen, sowie Ketonsäureestern (Dresden 1907.)

[2]) Ann. Chem. 281, 58.

[3]) Ber. 31, 762.

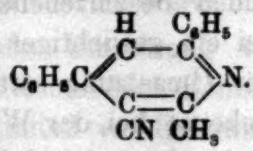
Sodann war (nach Knövenagel) die Schließung des sechsgliederigen Ringes infolge der Wanderung des Wasserstoffs der Gruppe

zur Gruppe CH wahrscheinlich, so daß das 2-Methyl-4,6-Diphenyl-3-Cyan-4,5-Dihydropyridin entstehen sollte:



Statt dessen spalten sich — ähnlich wie bei der von Miller-Doebner beobachteten Chinaldinbildung — 2 At. Wasserstoff, die oben mit Sternchen bezeichneten, ab, und durch Ringschluß entsteht, wie aus der Formel ohne weiteres erhellt:

2-Methyl-4,6-Diphenyl-3-Cyanpyridin:



Da der Wasserstoff nicht als solcher bei den zahlreichen Umsetzungen von ungesättigten Ketonen mit Dinitrilen nachzuweisen ist, so muß man annehmen, daß er (wie bei der Bildung von Chinaldin) zur Reduktion anwesender Stoffe Verwendung findet. In der Tat wurde bei der obigen Reaktion — wenn auch in geringen Mengen — ein Produkt aufgefunden, welches sich identisch erwies mit einer durch Einwirkung nascierenden Wasserstoffs auf Benzalacetophenon entstehenden Verbindung[1]) von der Zusammensetzung: $C_{30}H_{28}O_2$.

Ein gewichtiger Umstand, der zugunsten der obigen Annahme des Verlaufes der in Frage stehenden Reaktion spricht, besteht in folgenden Beobachtungen: Nur diejenigen Dinitrile, welche sich unter Beteiligung von Acetodinitril bilden, die also nach der allgemeinen Formel (in der NH_2-Form):

[1]) Harries, Ann. Chem. 296, 326.

zusammengesetzt sind, erfahren glatt die oben geschilderte Umsetzung dank dem beweglichen, bzw. leicht abspaltbaren At. Wasserstoff der Gruppe (HC.CN), während Dinitrile, welche statt desselben ein Alkyl haben, z. B. das Propiodinitril:

$$\begin{matrix} C_2H_5.C-NH_2 \\ \| \\ (CH_3)C.CN \end{matrix},$$

der gleichen Reaktion nicht unterliegen. — Von den bekannten ungesättigten Ketonen erweisen sich nur das Benzalacetophenon und solche des gleichen Typus (z. B. Anisal-, Piperonal-Acetophenon u. a.) geeignet.

Kondensation von Acetodinitril mit ungesättigten Ketonen.

Die oben als Beispiel benutzte Umsetzung des Acetodinitrils mit Benzalacetophenon wird folgendermaßen ausgeführt: 12 g des ersten und 30 g des Ketons werden in absolutem Alkohol gelöst, nach Zugabe alkoholischen Natriumäthylats (aus 3 g Na) auf dem Wasserbade erwärmt, worauf die Abscheidung des Produktes:

2-Methyl-4,6-Diphenyl-3-Cyanpyridin (Formel s. oben) begann. Die nach einigem Stehen und Abkühlen kristallinisch erstarrte Masse wird abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, aus kochendem Weingeist oder Aceton umkristallisiert; man gewinnt so die neue Verbindung in schönen, fächerförmig angeordneten Nadeln von 116° Schmelzpunkt. Sie hat nur sehr schwach basische Eigenschaften, löst sich daher in verdünnten Säuren nicht; in alkoholischer Lösung mit wenig konzentrierter Salzsäure und Platinchlorid vermischt, bildet sich ein normal zusammengesetztes Doppelsalz in schönen goldgelben Blättchen: $(C_{19}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$.

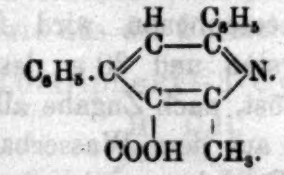
0,1205 g gaben 0,3702 g CO_2 und 0,0552 g H_2O = 84,2 % C und 5,10 % H; berechnet 84,4 % C und 5,2 % H.

0,0943 g gaben 8,3 ccm N bei 14° und 761 mm Dr. = 10,6 %, berechnet 10,4 %.

Ihre sehr große Beständigkeit gegen Oxydationsmittel (salpetrige Säure, Chromsäure auch bei starkem Erhitzen) schließt die Annahme, es liege hier ein Abkömmling des Dihydropyridins, wie man einen solchen wohl hätte erwarten

sollen, vollständig aus und dient zur Bestätigung der Pyridinformel. — Auch durch Einwirkung von Brom, von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid wird die Verbindung nicht wesentlich verändert. Kaliumpermanganat (in Acetonlösung nach Sachs) oxydiert sie stark, aber es gelang nicht, eine Carbonsäure zu fassen.

Von besseren Erfolgen begleitet war die Umsetzung des Pyridinderivates mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr bei 260°; bei niedrigerer Temperatur blieb die Überführung des Cyans in Carboxyl unvollständig. Der feste Teil des Rohrinhaltes abgesaugt, in Natronlauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus Weingeist umkristallisiert, erwies sich nach ihrer Analyse und nach der ihres Silbersalzes als die 3-Carbonsäure des 2-Methyl-4,6-Diphenylpyridins:



Sie bildet kleine Blättchen von 264° Schmelzpunkt. Ihr Amid entsteht aus dem Methyl-Diphenyl-Cyanpyridin durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (im Rohr auf 160°) und kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser in weißen, nach dem Entwässern, bei 216° schmelzenden Nadeln; es geht durch Erhitzen mit Salzsäure, jedoch erst bei hoher Temperatur (etwa 210°) in die obige Säure über.

Analyse der 3-Carbonsäure.

0,1953 g gaben 0,5607 g CO_2 und 0,0984 g H_2O = 78,3 % C und 5,6 % H; berechnet 78,8 % C und 5,2 % H.

0,1681 g gaben 7,4 ccm N bei 20° und 741 mm Druck = 4,9 % N; berechnet 4,8 % N.

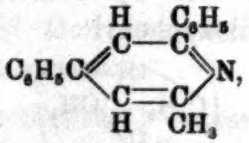
Analyse des Amids + H_2O.

0,122 g gaben 0,3336 g CO_2 und 0,0582 g H_2O = 74,5 % C und 5,3 % H; berechnet 74,51 % C und 5,3 % H.

0,1353 g gaben 11,2 ccm N bei 14° und 746 mm Druck = 9,3 % N; berechnet 9,1 % N.

Durch Destillation eines Gemisches der letzteren mit Natronkalk (in einem Verbrennungsrohr unter stark vermindertem Druck) gelang es, wenn schon in geringer Aus-

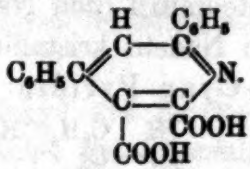
beute, das durch Abspaltung von CO_2 entstandene 2-Methyl-4,6-Diphenyl-Pyridin:



zu gewinnen (schwachgelbliche Nadeln von 156° Schmelzpunkt).

0,1881 g gaben 9,0 ccm N bei 13° und 750 mm Druck = 5,6 % N; berechnet 5,69 % N.

Bei der mehrfach versuchten Oxydation der Monocarbonsäure mit Kaliumpermanganat (in alkoholischer Lösung) gelang es einmal eine Dicarbonsäure zu gewinnen, die nach ihrer Bildungsweise und nach der Analyse ihres Silbersalzes als die 2,3-Dicarbonsäure des 4,6-Diphenylpyridins anzusprechen ist:



Sie kristallisiert in Nadeln, die gegen 185° unter CO_2-Entwicklung schmelzen.

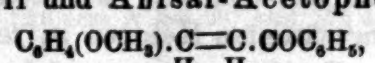
Analyse des Silbersalzes:

0,1007 g gaben 0,0439 g Ag = 40,84 %.

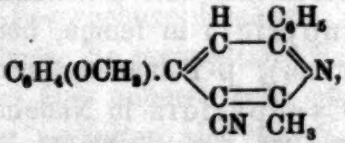
0,2286 g gaben 0,0924 g Ag = 40,4 %; berechnet 40,53 % Ag.

0,1776 g gaben 0,278 g CO_2 und 0,0411 g H_2O = 42,7 % C und 2,9 % H; berechnet 42,7 % C und 2,1 % H.

Acetodinitril und Anisal-Acetophenon,



setzen sich in alkoholischer Lösung mit $NaOC_2H_5$ glatt um unter Bildung von 2-Methyl-4-p-Methoxyphenyl-6-Phenyl-3-Cyanpyridin:

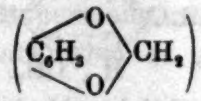


das weiße, bei 157° schmelzende Nadeln bildet.

0,0901 g gaben 0,2623 g CO_2 und 0,0471 g H_2O = 79,4 % C und 5,8 % H; berechnet 80,0 % C und 5,35 % H.

0,1387 g gaben 10,9 ccm N bei 13° und 761 mm Druck = 9,3 % N; berechnet 9,33 %.

Mit Piperonalacetophenon kondensiert sich ebenso leicht Acetodinitril zu dem Pyridinderivat, das in 4-Stellung das Radikal Methylendioxyphenyl

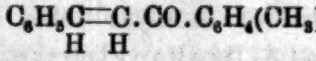


enthält: Lange weiße Nadeln von 238° Schmelzpunkt.

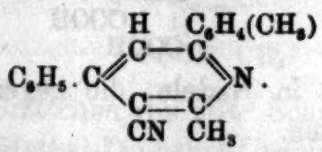
0,1001 g gaben 0,2816 g CO_2 und 0,0441 g H_2O = 76,73 % C und 4,9 % H; berechnet = 76,43 % C und 4,5 % H.

0,1322 g gaben 9,5 ccm N bei 12,5° und 751 mm Druck = 8,62 % N; berechnet 8,9 %.

Das dem Benzalacetophenon homologe Phenyl-p-tolyl-propenon[1]):



lieferte leicht mit Acetodinitril (und $NaOC_2H_5$) das in feinen, bei 165° schmelzenden Nadeln kristallisierende 2-Methyl-4-phenyl-6-p-Tolyl-3-Cyan-Pyridin:



0,1234 g gaben 0,3809 g CO_2 und 0,0666 g H_2O = 84,2 % C und 6,0 % H; berechnet 84,5 % C und 5,65 % H.

0,1018 g gaben 8,7 ccm N bei 11° und 757 mm Druck = 10,1 % N; berechnet 9,86 %.

Benzoacetodinitril, sowie p-Toluacetodinitril vermögen gleich dem Acetodinitril, wie schon hervorgehoben wurde, mit den ungesättigten Ketonen zu reagieren unter Bildung gleichartiger Pyridinderivate, welche in 2- (oder α-) Stellung Phenyl, bzw. p-Tolyl enthalten; die Versuchsbedingungen sind dieselben, wie bei Anwendung von Acetodinitril. So liefert das Benzoacetodinitril mit Benzalacetophenon: 2-4-6-Triphenyl-3-Cyanpyridin in feinen, bei 220° schmelzenden Nadeln (aus Essigäther), p-Toluacetodinitril das 2-p-Tolyl-4,6-Diphenyl-3-Cyanpyridin in Nadeln von 185° Schmelzpunkt (aus Alkohol). Die entsprechenden, mittels Anisalacetophenon gewonnenen Verbindungen, die also an Stelle 4- (γ-) das Radikal p-Methoxyphenyl ($C_6H_4OCH_3$) enthalten, bilden

[1]) Sorge, Ber. 35, 1065.

ebenfalls Nadeln von 181°, bzw. 195° Schmelzpunkt. Mit Piperonal setzen sich die beiden Dinitrile um in entsprechende 4-Methylendioxyphenyl-Derivate des Pyridins (Nadeln von 233° bzw. 245° Schmelzpunkt).

Analyse des 2-4-6-Triphenyl-3-Cyanpyridins:

0,1355 g gaben 0,4295 g CO_2 und 0,0601 g H_2O = 86,45 % C und 4,93 % H; berechnet 86,74 % C und 4,82 % H.

0,1895 g gaben 13,6 ccm N bei 13° und 759 mm Dr. = 8,45 % N; berechnet 8,43 %.

Analyse des 2-p-Tolyl-4-6-Diphenyl-3-Cyanpyridins:

0,0899 g gaben 0 2844 g CO_2 und 0,0445 g H_2O = 86,3 % C und 5,5 % H; berechnet 86,7 % C und 5,2 % H.

0,1036 g gaben 7,1 ccm N bei 11° und 752 mm Druck = 8,8 % N; berechnet 8,1 %.

Von den übrigen kurz genannten Verbindungen aus Benzo- und aus Tolu-Acetodinitril wurden N-Bestimmungen, die gut stimmten, ausgeführt.

Das mit Zimtaldehyd aus Acetophenon gebildete Cinnamylidenacetophenon setzt sich ebenfalls mit dem Benzo- und dem p-Toluacetodinitril leicht um in die in 4-Stellung Cinnamyl (oder Benzalmethyl)

$$\left(C_6H_5 . \underset{H}{C}=\underset{H}{C}\right)'$$

enthaltenden Pyridinabkömmlinge (Nadeln von 184° bzw. 181° Schmelzpunkt).

Analyse des Produktes aus Benzacetodinitril:

0,173 g gaben 12,6 ccm N bei 20° und 753 mm Druck = 8,00 % N; berechnet 7,82 %.

Analyse der Verbindung aus Toluacetodinitril:

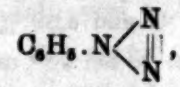
0,1376 g gaben 9,2 ccm N bei 22° und 753 mm Druck = 7,49 % N; berechnet 7,50 %.

Während die besprochene Reaktion, die zur Bildung von 3-Cyanpyridinen führt, für ungesättigte Ketone vom Typus des Benzalacetophenons fast unbeschränkt gültig ist (die Nitrobenzalacetophenone verhalten sich ungünstig), gelingt es mit anderen, ähnlich konstituierten Ketonen (z. B. Benzalaceton, Benzalkampfer, Benzalpyrazolon) nicht, die gleiche Umsetzung mit denselben Dinitrilen zu erzielen.

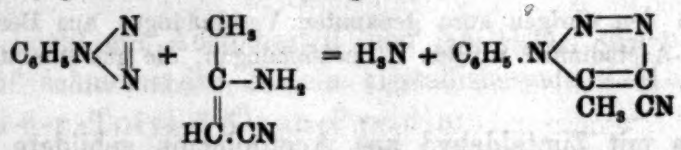
Anhang:

Bildung von Triazolderivaten aus Dinitrilen.[1])

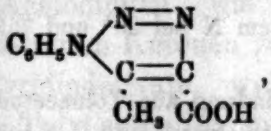
Die mehrfach hervorgehobene Analogie vieler Reaktionen des Acetodinitrils mit denen des Acetessigesters ließ erwarten, daß sich Dinitrile der Kondensation mit Diazobenzolimid:



fähig erweisen würden. Dimroth[2]) hatte die Bildung des 1-Phenyl-5-Methyl-Triazolcarbonsäureesters aus Acetessigester und Diazobenzolimid kennen gelehrt. Ähnlich sollte aus Acetodinitril unter Austritt von Ammoniak das Nitril dieser Säure entstehen, gemäß der Gleichung:



Sicher bildet sich zunächst diese Verbindung, wenn man in absolut alkoholischer Lösung die zwei Komponenten bei Gegenwart von Natriumäthylat aufeinander wirken läßt, wobei in der Wärme eine lebhafte Reaktion, die man durch Abkühlen mäßigen muß, einsetzt. Beim weiteren Verarbeiten des in braunen Kristallen ausgeschiedenen Produktes in alkalischwäßriger Lösung wurde nach dem Ansäuern die von Dimroth beschriebene Phenylmethyltriazolcarbonsäure:



erhalten, die aus heißem Wasser in bei 111° schmelzenden Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Wasser kristallisiert und sich aus dem primären Cyanid gebildet hat. Die bei 100° getrocknete Verbindung zeigt den Schmelzpunkt der wasserfreien Säure: 146° (nach Dimroth 148°).

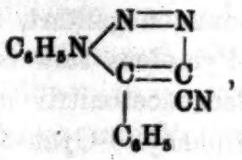
Gefunden für die Säure + $^1/_2$ H_2O: C = 56,5 %, H = 5,85 %; berechnet C = 56,6 %, H = 4,75 %.

---

[1]) Vgl. W. Schumachers schon zitierte Dissertation S. 41—47.

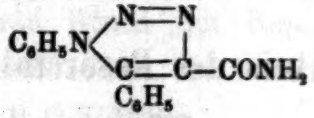
[2]) Ber. 35, 1029.

Durch Kondensation von Benzoacetodinitril (10 g) und Diazobenzolimid (8 g) in absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung (aus 1,5 g Natrium) — das Gemisch wurde vier Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt — gelingt es, das 1,5-Diphenyl-4-Cyantriazol:



zu isolieren.

Das nach beendeter Reaktion abgeschiedene zitronengelbe Produkt, mit Äther ausgeschüttelt, hinterläßt die nahezu reine, weiße Verbindung, die aus Benzol in verfilzten, bei 242° schmelzenden Nadeln kristallisiert. — Aus der ätherischen gelben Lösung erhält man ein Öl, welches allmählich erstarrt; durch Umkristallisieren gelingt es, daraus gelbe feine Blättchen von 173° Schmelzpunkt zu gewinnen, die das Amid der obigem Nitrile entsprechenden Säure darstellen:



Analyse des Cyantriazols:

0,2003 g gaben 0,5364 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.

0,1278 g gaben 26,2 ccm N bei 22° und 750 mm Druck

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,17	73,03 %
H	4,06	4,8 „
N	22,76	22,9 „.

Analyse des Amids:

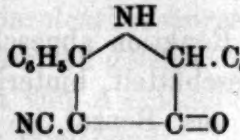
0,2147 g gaben 0,5353 g CO_2 u. 0,1057 g H_2O = 68,0 % C = 5,4 % H; berechnet 68,18 % C = 4,55 % H.

0,1238 g gaben 23,1 ccm N bei 20,5° und 750 mm Dr. = 21,0 % N; berechnet 21,2 %.

Die obigen Untersuchungen haben von neuem die Vielseitigkeit der Umsetzungen von Dinitrilen, ihre große Reaktionsfähigkeit gezeigt; und immer lohnt es sich noch, in diesem Gebiete weiter zu arbeiten, um Früchte zu ernten; denn es harren noch zahlreiche Fragen ihrer Lösung; man darf wieder und wieder eigenartige Beobachtungen von erheblichem Inter-

esse erwarten. Über die Bildung von Cyanchinolinderivaten aus Dinitrilen und o-Amidocarbonylverbindungen (Isatinsäure, o-Amidoacetophenon, o-Amidobezaldehyd) gedenke ich bald zu berichten.

Ferner hat mich die Umsetzung von Dinitrilen mit α-Oxysäuren zu Verbindungen geführt, die wahrscheinlich Abkömmlinge eines Cyan-Pyrrolons sind und jetzt genauer untersucht werden. Aus Benzoacetonitril und Mandelsäure z. B. entsteht eine als 2-5-Diphenyl-4-Cyan-3-Pyrrolon



zu deutende Verbindung.

Dresden, Oktober 1908.

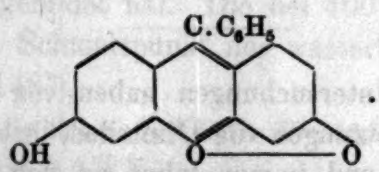
Zur Kenntnis des Resorcinbenzeins;

von

Hans von Liebig.

(Vorläufige Mitteilung aus der chemischen Arbeitsstätte der Universität Gießen.)

Im letzten Heft der Berichte[1]) haben F. Kehrmann und O. Dengler einen Körper beschrieben, den sie aus Aminophenylfluoron durch Diazotierung und Verseifung erhielten. Sie halten die Verbindung für gleich mit dem von Doebner und Cohn dargestellten Resorcinbenzein und geben ihr folgende Formel:



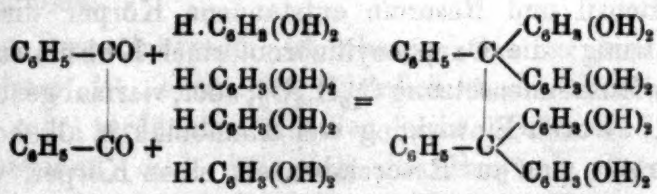
Die Mitteilung veranlaßt mich, einige schon vor längerer Zeit erhaltene Ergebnisse einer Arbeit[2]), deren Fortsetzung wegen

[1]) Ber. 41, 3441 (1908). [2]) Ann. Chem. 360, 175 (1908).

Mangels an Mitarbeitern seinerzeit liegen gelassen wurde, zu veröffentlichen.

Die bis jetzt bekannten Darstellungsweisen des Resorcinbenzeins bestehen in dem Zusammenschmelzen von Benzotrichlorid[1]) oder Benzoesäure[2]) mit Resorcin. Der leitende Gedanke bei dieser Vereinigung war wohl eine dem Fluorescein entsprechende Phenyl-Xanthenverbindung zu erhalten. Ein entsprechender Körper sollte sich eigentlich auch bei der Vereinigung von Benzaldehyd mit Resorcin bilden; alle dahingehenden Versuche schlugen aber fehl; es werden bei der Vereinigung von Benzaldehyd und Resorcin nur farblose Produkte erhalten.[3])

Um so bemerkenswerter war die Bildung des Resorcinbenzeins bei der Vereinigung des Benzils mit Resorcin[4]), da man Benzil als einen doppelten Benzaldehyd auffassen kann, in dem die zwei Wasserstoffe durch die Kohlenstoffbindung ersetzt sind. Diese Bildung ist noch in anderer Beziehung zu beachten. Nach dem normalen Vereinigungsverlauf müßte bei der Vereinigung von Benzil mit Resorcin ein Hexaphenyläthanderivat entstehen.



Nun gewinnt die Auffassung des Triphenylmethyls als Hexaphenyläthan immer mehr an Wahrscheinlichkeit, die Eigenschaften des Triphenylmethyls müssen dann auf die Unbeständigkeit des Hexaphenyläthans zurückzuführen sein. Damit steht nun die obige Bildung des Resorcinbenzeins im besten Ein-

---

[1]) Doebner, Ann. Chem. **217**, 234 (1883).

[2]) Cohn, dies Journ. [2] **48**, 387 (1893).

[3]) Michael, Am. Ch. J. **6**, 338 (1883); dies Journ. [2] **37**, 334 (1898); Am. Ch. J. **9**, 130 (1887); Ber. **19**, 1388 (1886); Ber. **20**, 1572 (1887). Bei der Vereinigung von Benzaldehyd mit Resorcin in Eisessiglösung durch Zusatz von starker Schwefelsäure wird ein in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher farbiger Körper erhalten, der mit Resorcinbenzein keine Ähnlichkeit besitzt und schwach fluoresciert.

[4]) Ann. Chem. **360**, 373 (1908).

klang; statt des zu erwartenden Hexaphenyläthanderivats wird auch hier die Äthanbindung gesprengt und es entsteht das Resorcinbenzein, dessen Bildungsweise aus Benzoesäure und Resorcin das Vorhandensein einer Äthanbindung ausschließt.

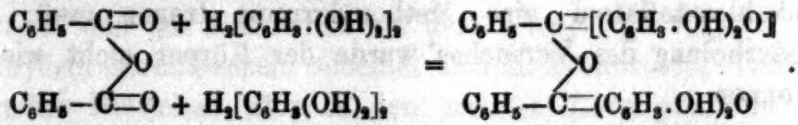
Das Resorcinbenzein ist theoretisch eine sehr beachtenswerte Substanz, weil seine Zusammensetzung einer chinoiden Erklärung der intensiven Farbe zu widersprechen scheint, während die grosse Ähnlichkeit in Farbe, Fluorescenz und sonstigen Eigenschaften mit dem Fluorescein, in dem die Farbe auf einen chinoiden Phenylrest und die Fluorescenz auf den Pyronring zurückgeführt wird, stark auf gleiche Ursachen der Farbe und Fluorescenz schließen läßt.

Über die Konstitution haben Doebner und Cohn weitere Untersuchungen nicht angestellt; die von ihnen hergestellten Brom- und Nitroderivate sagen in dieser Richtung nichts aus; ihre Versuche, Acetyl einzuführen, mißlangen. Die Reduktion mit Salzsäure und Zink ergab nach Doebners Angabe eine Verbindung, die Doebner als Tetraoxytritan ansprach. Sowohl Doebner wie Cohn geben als Zusammensetzung des Resorcinbenzeins die Formel $C_{38}H_{30}O_9$ an. Tatsächlich ergab auch der aus Benzil und Resorcin entstandene Körper diese Zusammensetzung; die Oxyphenylfluoronformel Kehrmanns erfordert die Zusammensetzung $C_{19}H_{12}O_3$; oder, viermal genommen, $C_{76}H_{48}O_{12}$. Durch Einwirkung von Ammoniak in alkoholischer Lösung erhält man aus Resorcinbenzein einen Körper, welcher ungefähr der Zusammensetzung $C_{36}H_{26}O_7$ entspricht, wahrscheinlich aber eine Alkoholverbindung $C_{76}H_{52}O_{13} + C_2H_5.OH$ darstellt: denn der Körper geht bei längerem Erhitzen auf 140°—150° in eine Verbindung $C_{76}H_{52}O_{13}$ über — sie sei vorläufig Anhydroresorcinbenzein genannt —, die bei längerem Kochen mit Alkohol wieder ein Molekül Alkohol aufnimmt. Einen Körper $C_{38}H_{26}O_7$ hat Doebner durch Trocknen des Resorcinbenzeins bei 130°—140° bereits dargestellt.

Hierbei müßte das ursprüngliche Doebnersche Resorcin beim Trocknen 2 Mol. Wasser verloren haben, also ungefähr 5,7%, während Cohn, der die Angabe nachprüfte, nur einen Verlust von 2,46% nachweisen konnte.

Merkwürdigerweise entspricht auch der Gewichtsverlust bei dem Übergang von $C_{76}H_{52}O_{13} + C_2H_6O$ in $C_{76}H_{52}O_{13}$

nicht der theoretischen Forderung, sondern ist viel größer; er beträgt statt 3 %, fast 5 % der angewandten Substanz. Der Widerspruch ist noch aufzuklären. Für die oben in Betracht gezogene Formel $C_{38}H_{26}O_7$ spräche ein anderer Umstand; man kann in der Schmelze die Benzoesäure durch Benzoesäureanhydrid ersetzen; dann ergäbe sich eine ganz der Fluoresceinbildung entsprechende Synthese:



Die Kehrmannsche Formel enthält ein Phenolätherbrückensauerstoffatom. Diese Brückensauerstoffatome in Ringen lassen sich durch die Oxoniumsalzbildung nachweisen[1]), in der Tat liefert Resorcinbenzein sehr schön kristallisierende braungelbe Oxoniumsalze, die auf $C_{19}H_{12}O_3$ ein Mol. Säure enthalten. Das Anhydroresorcinbenzein liefert Salze von anderer Zusammensetzung, die sich auch schon durch ihr Äußeres scharf von den Resorcinbenzeinsalzen unterscheiden; sie sind braunrot in der Durchsicht und erscheinen in der Aufsicht rein stahlblau.

Das Resorcinbenzein ist ebenso, wie es eine ziemlich starke Base ist, auch eine ziemlich starke Säure, es löst sich in sehr verdünnten Alkalien leicht. Salze sind bis jetzt nicht bekannt, doch läßt sich das Barytsalz durch Lösen in Barytwasser leicht darstellen. Es kristallisiert in schön glänzenden blauroten Blättchen, die auf 19 Kohlenstoffatome ein ganzes Baryumatom enthalten. Eigentlich sollte nach der Kehrmannschen Formel auf eine C_{19}-Gruppe nur ein halbes Baryumatom kommen, da sie nur eine freie Hydroxylgruppe enthält, doch läßt sich der Mehrgehalt auch durch Annahme eines basischen Salzes erklären.

Bei andauerndem Kochen mit Eisessig wird 1 Mol. Essigsäure auf 4 C_{19}-Gruppen unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser ohne Farbänderung aufgenommen Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wird ein farbloses Acetylderivat gebildet, das zwei Acetyle auf die

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 369 (1906).

C_{19}-Gruppe enthält; der Körper, zu dessen Isolierung sich die für die E. U.-acetylderivate ausgearbeitete Methode trefflich bewährte, kristallisiert aus Alkohol mit Kristallalkohol; der wie bei E. U. durch Erwärmen auf dem Wasserbad nicht zu entfernen ist. Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat wurde einmal ein schön kristallisierter Methylabkömmling $C_{22}H_{20}O_4$ mit drei Methylen auf C_{19} erhalten, in dem also auch das Methankohlenstoffatom eine Methoxylgruppe tragen muß; bei Wiederholung des Versuches wurde der Körper nicht wieder gewonnen.

Bei der Behandlung des Resorcinbenzeins mit alkoholischem Kali werden zwei farblose Körper gebildet, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünnter Soda trennen lassen. Der leicht lösliche besitzt die Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_9$, ist also isomer mit dem Resorcinbenzein, und geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung in einen resorcinbenzeinähnlichen Körper über. Der zweite, weniger lösliche Körper hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_3$, entspricht also dem Phenyldioxyxanthen (2, 4, 2′, 4′-Tetraoxytritan-2, 2′-äther). Er ist identisch mit dem Körper, der durch Reduktion aus Resorcinbenzein erhalten wird, und zeigt den Schmelzpunkt des Doebnerschen Tetroxytritans $C_{19}H_{16}O_4$; Doebner hat ein Wasser mehr erhalten, weil er aus wäßriger, alkoholischer Lösung umkristallisiert hat. Es ist gleichgültig, ob man bei der Reduktion in essigsaurer, salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung arbeitet. Der Äther ist ganz beständig und geht auch beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt nicht in einen farbigen Körper über; ebenso wird auch bei tagelangem Stehen in verdünnter Kalilauge nur ein geringer Teil in fluorescierende Stoffe verwandelt. Das Phenyldioxyxanthen liefert schön kristallisierende Diacetyl- und Dimethylabkömmlinge. Bei der Acetylierung des Resorcinbenzeins selbst in Gegenwart von Zinkstaub wurde ein Diacetylderivat erhalten, das nicht identisch mit dem durch Acetylierung des Reduktionsproduktes erhaltenen zu sein scheint, doch ist auch hier noch nachzuprüfen, ob hier nicht wieder hartnäckig anhaftende Kristalllösungsmittel die Unterschiede bedingen.

Anhydroresorcinbenzein.

Das nach der Cohnschen Vorschrift erhaltene Resorcinbenzein wurde auf einem Faltenfilter durch Übergießen mit heißem Ammoniak in Lösung gebracht und das Filtrat mit kochender verdünnter Essigsäure angesäuert. Der ziegelrote Niederschlag wurde nach dem Absaugen mit Alkohol übergossen, durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und das Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt. Das Anhydroresorcinbenzein scheidet sich in braunroten, blauschillernden Blättchen ab. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Methylacetat ungefähr ebenso löslich wie in Alkohol. Stärkere Lösungen von Resorcinbenzein und Anhydroresorcinbenzein in Ammoniak fluoreszieren fast nicht; sie unterscheiden sich dadurch von manchen ähnlichen Farbstoffen.

0,1337 g, 0,1095 g Substanz gaben 0,3773 g, 0,3091 g CO_2 und 0,0551 g, 0,0489 g H_2O.

1,0556 g, 0,4505 g Substanz verloren bei 140° 0,0474 g, 0,0233 g.

	Berechnet für $C_{76}H_{52}O_{13} + C_2H_5.OH$ [1]):	Gefunden:	
C	76,83	76,96	76,98 %
H	4,76	4,57	4,87 „
C_2H_6O [2])	3,77	4,89	5,17 „.

Substanz bei 140° bis zum Gewichtsbestand getrocknet.

0,1257 g, 0,1217 g Subst. gaben 0,3582 g, 0,3476 g OO_2 u. 0,0492 g, 0,0478 g H_2O.

	Berechnet für $C_{76}H_{52}O_{13}$:	Gefunden:	
C	77,81	77,71	77,88 %
H	4,43	4,34	4,36 „.

Baryumsalz: 5 g Resorcinbenzein werden mit $^1/_2$ Liter Barytwasser gekocht und kochend filtriert; das Filtrat wird sofort auf den vierten Teil eingeengt und nochmals filtriert. Aus der Lösung scheiden sich beim Stehen glänzende, blaurote Blättchen des Baryumsalzes ab.

0,5396 g Substanz gaben 0,3076 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{76}H_{42}O_{13}Ba_4$:	Gefunden:
Ba	32,34	33,50 %.

[1]) Für die farbigen Verbindungen seien vorläufig die vierfachen Molekulargrößen berechnet, ohne daß damit Stellung genommen werden soll.

[2]) Gewichtsverlust.

Resorcinbenzeinchlorhydrat: 4 g Resorcinbenzein wurden auf einem Faltenfilter mit einer wasserbadwarmen Mischung von 20 g starker Salzsäure und 40 g Alkohol übergossen. Aus dem Filtrat scheidet sich die Salzsäureverbindung in bräunlichgelben Blättchen ab.

0,1209 g, 0,1006 g Substanz gaben 0,3124 g, 0,2607 g CO_2 und 0,0443 g, 0,0400 g H_2O.

0,1992 g, 0,1979 g Substanz gaben 0,0867 g, 0,0876 g AgCl.

	Berechnet für $C_{76}H_{50}O_{12}.4HCl$:	Gefunden:	
C	70,15	70,46	70,67 %
H	4,15	4,07	4,41 „
Cl	10,90	10,74	10,91 „.

Einwirkung von Eisessig.

5 g mit Essigsäure gefälltes Resorcinbenzein oder Anhydroresorcinbenzein wurden mit 100 g Eisessig eine Stunde lang gekocht. Das ziegelrote Pulver verwandelt sich dabei in blauglänzende, braunrote Kristallblättchen.

0,1106 g, 0,0707 g Subst. gaben 0,3008 g, 0,1936 g CO_2 und 0,046 g, 0,0294 g H_2O.

0,721 g Substanz verbrauchten 6,3 ccm $^1/_2$ N. Kali.

	Ber. für $C_{76}H_{54}O_{14} + CH_3COOH$:	Gefunden:	
C	74,87	74,17	74,68 %
H	4,64	4,61	4,62 „
$C_2H_4O_2$	4,84	5,24	— „.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Resorcinbenzein.

10 g Resorcinbenzein wurden mit 20 g Stangenkali und 150 g Alkohol einige Stunden lang gekocht. Die abfiltrierte Lösung wird im Scheidetrichter angesäuert und zweimal ausgeäthert.

Verbindung $C_{38}H_{30}O_9$.

Der Äther wird dreimal mit 2 proz. Kaliumkarbonatlösung durchgeschüttelt. Die Karbonatlösung wird angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Aus dem Benzol scheiden sich beim Stehen gelb gefärbte Kristalle in Drusen ab, die Kristallbenzol enthalten, das auf dem Wasserbad weggeht. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol werden fast farblose

Nadeln erhalten. Schmelzp. 147°. In Alkohol leicht löslich. Zur Analyse wurde auf dem Wasserbad getrocknete Substanz verwandt.

0,1268 g Substanz gaben 0,3376 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

	Berechnet für $C_{38}H_{30}O_9$:	Gefunden:
C	72,38	72,61 %
H	4,61	4,87 „.

2,4,2′,4′-Tetroxytritan-2,2′-äther.

Der mit Kaliumkarbonat ausgezogene Äther wird genau wie oben behandelt. Farblose, kristallbenzolhaltige, spießige Blättchen oder Drusen aus Prismen. Schmelzp. 170°—171°. In Alkohol leicht löslich. Zur Analyse auf dem Wasserbad getrocknet.

0,1296 g Substanz gaben 0,3736 CO_2 und 0,0591 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C	78,63	78,61 %
H	4,84	5,06 „.

Methylverbindung, $C_{22}H_{20}O_4 = C_{19}H_{11}O(OCH_3)_3$.

0,5 g des Resorcinbenzeins wurden in Kalilauge gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt, ung. 5 g Dimethylsulfat zugegeben und geschüttelt; dann wurde mit Wasser verdünnt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert, getrocknet und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Aus dem Alkohol scheiden sich beim Einengen farblose Kristalle ab. Letztere sind durch einen kalihaltigen Körper verunreinigt, der durch Waschen mit Wasser entfernt werden konnte. Schmelzp. 105°.

0,1562 g Substanz gaben 0,4364 g CO_2 und 0,0857 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:	Gefunden:
C	75,86	76,19 %
H	5,74	6,09 „.

Acetylverbindung des Resorcinbenzeins.

10 g Resorcinbenzein wurden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 2 ccm starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine Stunde lang erwärmt. Die durch Eingießen in Wasser ausgefällte gelbbraune Masse wird nach dem Trocknen an der Luft mit 150 ccm Äther durchgeschüttelt. Die Ätherlösung wird in dieselbe Menge Petroläther durch ein Filter gegossen.

Der unter Rühren abgeschiedene Niederschlag wird sofort abfiltriert, und das Filtrat der völligen Verdunstung überlassen. An den Wänden des Glases scheiden sich in einen Lack eingebettete Kristalldrusen ab. Durch vorsichtiges Waschen mit Äther kann man einen Teil der Kristalle von der Schmiere reinigen; durch wiederholtes Verdunsten und Behandeln mit Äther gewinnt man einen großen Teil der Verbindung. Die Kristalle werden dann noch mehrmals aus wenig Alkohol umkristallisiert; aus der Schmiere läßt sich durch Lösung in Alkohol nach längerem Stehen noch eine geringe Menge Kristalle gewinnen. Farblose, sechs- oder vierseitige, vorn zugespitzte Prismen. Schmelzp. 147°.

0,1507 g, 0,1724 g, 0,1596 g Substanz gaben 0,3949 g, 0,4501 g 0,4190 g CO_2 und 0,0709 g, 0,0840 g, 0,0752 g H_2O.

1,3569 g Substanz verbrauchten 68,4 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Berechnet für $C_{19}H_{12}O.(OOC.CH_3)_2 + C_2H_5OH$:	Gefunden:		
C	71,42	71,46	71,20	71,59 %
H	5,71	5,22	5,41	5,23 „
$2CH_3.COOH$	28,57	30,45	—	— „ .

Acetylierung in Gegenwart von Zinkstaub.

5 g Resorcinbenzein wurden mit 10 g Natriumacetat, 15 g Zinkstaub und 100 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht. Die Lösung wurde kochend in Wasser hineinfiltriert und der Niederschlag scharf abgesaugt. Dann wird er mit viel Alkohol gekocht und heiß filtriert. Ein großer Teil bleibt ungelöst. Der aus dem Filtrat sich ausscheidende körnige und kristallinische Niederschlag wird ebenso wie der ungelöste Teil einige Male aus Essigester umkristallisiert. Er scheidet sich aus dem Essigester in farblosen, schönen glänzenden Nadeln ab. Schmelzp. 179°.

0,1058 g, 0,1138 g Substanz gaben 0,2801 g, 0,3001 g CO_2 und 0,0500 g, 0,0504 g H_2O.

0,8718 g Substanz verbrauchten 48,5 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Berechnet für $C_{33}H_{28}O_9(OOC.CH_3)_4$:	Gefunden:	
C	72,05	72,20	71,92 %
H	4,95	5,20	4,92 „
$4CH_3.COOH$	31,33	33,37	— „ .

2, 4, 2′, 4′-Tetroxytritan-2, 2′-äther.

5 g Resorcinbenzein und 15 g Zinkstaub wurden mit 25 g Eisessig oder 50 ccm/g Alkohol und 15 ccm stark wäßrigem Ammoniak oder mit 50 ccm/g Alkohol und 15 ccm starker Salzsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt der Körper in feinen, weißen Nädelchen oder als gelblicher Lack aus. Er wird in Äther aufgenommen und der Äther mit Wasser gewaschen. Der Äther wird verdunstet und der Rückstand mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 170°—171°. Farblose Prismen oder Nadeln.

0,1218 g, 0,1135 g, 0,1610 g Substanz gaben 0,3515 g, 0,3266 g, 0,4667 g CO_2 und 0,0555 g, 0,0475 g, 0,0788 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$:	Gefunden:		
C	78,63	78,70	78,47	79,05 %
H	4,84	5,04	4,65	5,43 „.

Diacetylverbindung.

1 g der reduzierten Verbindung wird 5 g Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht und wie das in Gegenwart von Zink acetylierte Resorcinbenzein behandelt. Schmp. 184°.

0,1141 g Substanz gaben 0,3079 g CO_2 und 0,0516 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{12}O.(OOC.CH_3)_2$:	Gefunden:
C	73,79	73,59 %
H	4,81	5,02 „.

Dimethylverbindung.

2 g des Äthers werden mit 15 g 33 prozent. Kalilauge auf dem Wasserbad erwärmt und 10 g wasserbadwarmes Dimethylsulfat zugegeben. Der alkaliunlösliche Rückstand wird mit Wasser und Säure gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Feine, farblose Blättchen. Schmp. 126°.

	Berechnet für $C_{19}H_{12}O(OCH_3)_2$:	Gefunden:
C	79,24	78,77 %
H	5,66	5,51 „.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

86. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

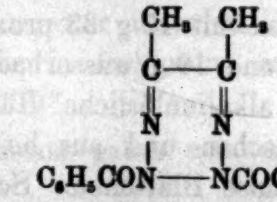
R. Stollé.

XXV. Abhandlung: N-Amidoosotriazole.

Wenn von Pechmann die durch Oxydation von Osazonen entstehenden Produkte als Abkömmlinge des Osotetrazins:

anspricht, so trifft solches wohl für die Oxydationsprodukte[1]) der Phenylosazone, wie:

und für das Dibenzoyldimethylosotetrazin:

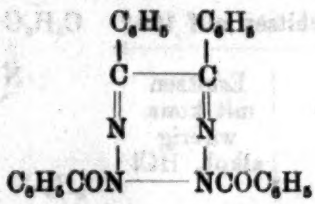


zu. Gleicherweise ist der durch Einwirkung von Jod auf die Metallverbindungen des Dibenzoylbenzilosazons entstehende Körper[2]) ein Dibenzoyldiphenylosotetrazin:

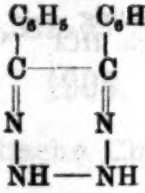
---

[1]) Ber. 21, 2751 (1888).

[2]) Dies. Journ. [2] 70, 433 (1904).



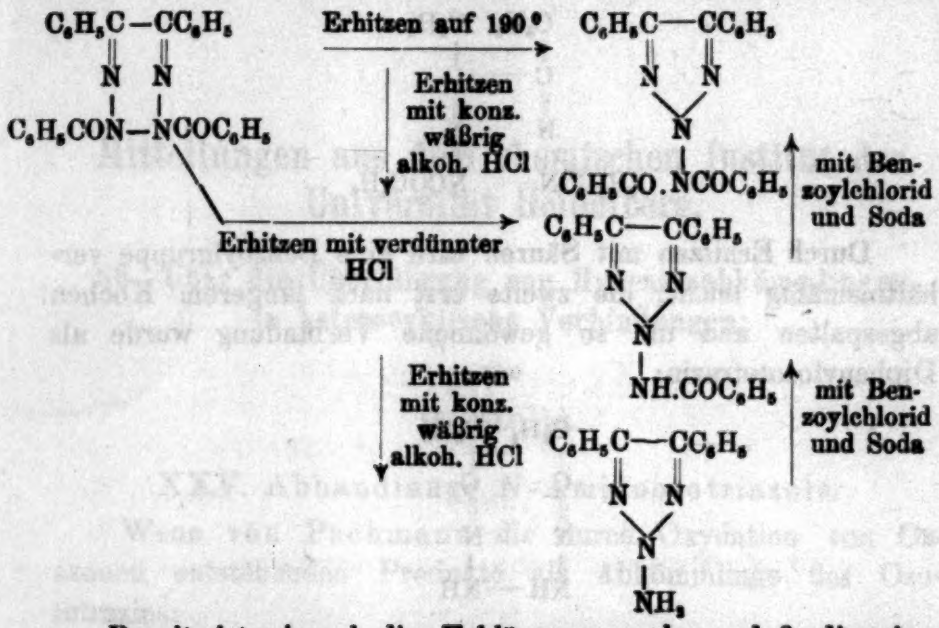
Durch Erhitzen mit Säuren wird eine Benzoylgruppe verhältnismäßig leicht, die zweite erst nach längerem Kochen abgespalten und die so gewonnene Verbindung wurde als Diphenylosotetrazin:



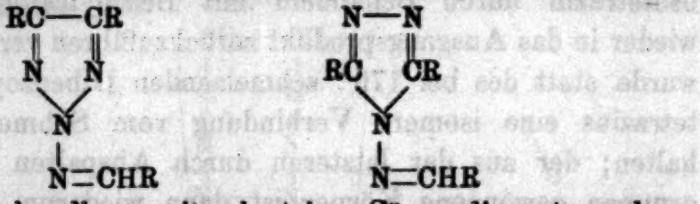
angesprochen. Ich habe dann später[1]) darauf hingewiesen, daß für die am Stickstoff nicht substituierten Osotetrazine auch die Konstitution als Amidoosotriazole in betracht zu ziehen sei und zur Entscheidung dieser Frage das vermeintliche Diphenylosotetrazin durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Soda wieder in das Ausgangsprodukt zurückzuführen versucht. Dabei wurde statt des bei 179° schmelzenden Dibenzoyldiphenylosotetrazins eine isomere Verbindung vom Schmelzp. 151° erhalten; der aus der letzteren durch Abspalten der Benzoylgruppen gewonnene Körper ist dann wiederum identisch mit dem vermeintlichen Diphenylosotetrazin, dem ich jetzt die Formel eines Diphenylamidoosotriazols zuschreiben zu können glaube. Ich habe dann des weiteren mit Hrn. stud. K. Keller feststellen können, daß das durch Abspaltung einer Benzoylgruppe aus dem Dibenzoyldiphenylosotetrazin entstehende Monobenzoylderivat beim Benzoylieren nicht das Ausgangsprodukt, sondern die isomere Verbindung vom Schmelzp. 151° liefert, und daß endlich Dibenzoyldiphenylosotetrazin (Schmelzp. 179°) sich beim Erhitzen auf etwa 190° in die isomere Verbindung, Dibenzoyldiphenylamidoosotriazol (Schmelzpunkt 151°), umlagert.

---

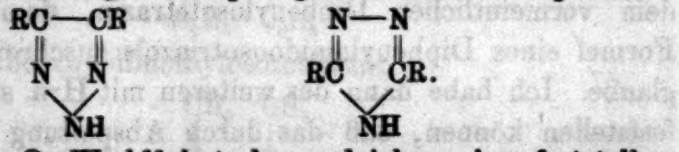
[1]) Dies. Journ. [2] 75, 95, Anmerkung 4 (1907).



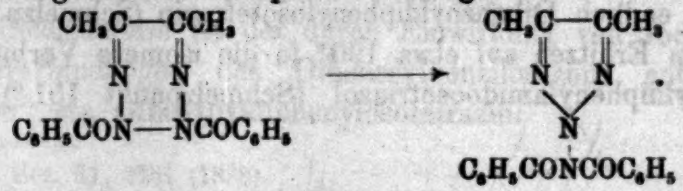
Damit ist einmal die Erklärung gegeben, daß die eine Benzoylgruppe so viel leichter abgespalten wird, und dann ergibt sich eine vollständige Übereinstimmung der Reaktionen der Amidoosotriazole und Amidopyrrodiazole. Beide Körperklassen reduzieren ammoniakalische Silbernitrat- und Fehlingsche Lösung nicht, liefern beständige Aldehydkondensationsprodukte:



und bei der Behandlung mit salpetriger Säure die entsprechenden Triazole:



Herr stud. O. Wulff hat dann gleicherweise feststellen können, daß das bei 140° schmelzende Dibenzoyldimethylosotetrazin sich beim Erhitzen auf etwa 150° in eine isomere Verbindung vom Schmelzp. 114° umlagert:



Heidelberg, 29. November 1908.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1908.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 77 und 78.

Autorenregister.

Antropoff, A. von, über Wasserstoffperoxydsalze des Quecksilbers und die Darstellung einer Verbindung HgO_2 77, 273.

Aschan, O., die wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole) der nordischen Süßgewässer 77, 172.

Beckmann, E., Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. B., Leipzig 78, 74, 80, 92.

Birkenbach, L., s. Gutbier u. L. Birckenbach.

Bodmer, E., s. E. Grandmougin und E. Bodmer.

Brandt, P., s. J. Scheiber und P. Brandt.

Brunner, H., u. R. Mellet, über die Bildung organischer Nitroverbindungen durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung 77, 25; über die quantitative Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate u. Perjodate mittels Formaldehyd, Silbernitrat und Kaliumpersulfat 77, 33.

Bucherer, H. Th., aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden 77, 403.

Bucherer, H. Th., u. F. Seyde, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen 77, 403.

Busch, M., u. A. Gutbier, Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen 77, 1, 125, 457; 78, 409.

Busch, M., u. L. Leefhelm, über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Hydramide 77, 1.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 77, 193, 273; 78, 21, 143, 157, 289, 544.

Deibel, W., s. H. Franzen u. W. Deibel.

Ditz, H., über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösung auf Cellulose 78, 343.
Duda, L., s. K. Krassusky u. L. Duda.

Ebler, E., u. E. Schott, zur Kenntnis des Hydroxylamins I. 78, 289.
Eichler, Th., s. H. Franzen u. Th. Eichler.

Fanto, R., s. M. J. Stritar u. R. Fanto.
Fischer, O., u. G. Prause, über die Aufspaltung des Imidazolringes bei Amarin u. Anisin 77, 125.
Franzen, H., u. W. Deibel, über das 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin 78, 143.
Franzen, H., u. Th. Eichler, Versuche über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazingruppe 78, 157.
Franzen, H., u. R. Scheuermann, zur Kenntnis der n-amidierten heterocyklischen Verbindungen. 2. Abhandlung 77, 193.
Freimann, H., s. E. Grandmougin u. H. Freimann.

Gandarin, A., über die Darstellung von Dimethylglyoxim 77, 414.
Gelmo, P., über Sulfamide der p-Amidobenzolsulfonsäure 77, 369.
Grandmougin, E., u. E. Bodmer, Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Amidoverbindungen 77, 498.
Grandmougin, E., u. H. Freimann, zur Kenntnis der Azoderivate des Phenols u. der Phenolcarbonsäuren 78, 384.
Grossmann, A., s. R. von Walther u. A. Grossmann.
Gutbier, A., über das Atomgewicht des Wismuts. 2. Mitteilung 77, 457; 3. Mitteilung 78, 409; 4. Mitteilung 421.
Gutbier, A., u. L. Birckenbach, die Synthese des Wismutoxyds 77, 457.
Gutbier, A., u. R. L. Janssen, die Synthese des Wismutsulfats 78, 421.
Gutbier, A., u. H. Mehler, die Analyse des Wismutbromids 78, 409.
Guthzeit, M., u. M. Lobeck, über ω-ω'-Dibrom- u. Dichlordicarboxylglutarsäureester und die leichte Bildung von Cyklotrimethylenderivaten aus den ersteren 77, 43.

Hähnel, O., Beitrag zur Frage der Kaolinbildung 78, 280.
Helbig, M., Beiträge zur synthetischen Darstellung eines 1,-2-Cumarans 77, 364.
Heller, G., über die Konstitution des Anthranils 77, 145; über den Einfluß der Hydroxylionen bei der Azokuppelung 77, 189.
Hennis, W., s. E. Jordis u. W. Hennis.
Hesse, O., über die Rhapontikwurzel u. die österreichische Rhabarber 77, 321; über Rhabarberstoffe u. damit verwandte Körper 383; Notiz über Dehydracetsäure 390.

Ichenhaeuser, E., s. G. Schultz u. E. Ichenhaeuser.
Ipatiew, Wl., Reduktion u. Oxydation von Nickeloxyden bei gewöhnlichem u. bei hohem Druck 77, 513.

Jannasch, P., über die Trennung von Chlor, Brom u. Jod nur durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung 78, 28.
Jannasch, P., u. W. Jilke, über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus den Phosphaten in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome bezw. nur im Tetrachlorkohlenstoffstrome 78, 21.
Janssen, R. L., s. A. Gutbier u. R. L. Janssen.
Jilke, W., s. P. Jannasch und W. Jilke.
Jordis, E., Beiträge zur Kenntnis der Metall-Silicate 77, 226, 260.
Jordis, E., u. W. Hennis, Beiträge zur Kenntnis der Metall-Silicate 77, 238.

Kempf, R., praktische Studien über Vakuum-Sublimation 77, 201.

Kondakow, J., Thujen- u. Carvestrendihaloidhydrate 77, 135; Phellandren aus dem Wasserfenchelöl 78, 42.

Krassusky, K., u. L. Duda, über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde u. Chlorhydrine des Hexylens u. Tetramethyläthylens 77, 84.

Kremann, R., Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. J. Stritar u. R. Fanto: Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System 78, 364.

Laar, C., die formalen Arten der Strukturisomerie 78, 165.

Leefhelm, L., s. M. Busch u. L. Leefhelm.

Liebig, H. von, über die Vereinigung von Benzilsäure mit Aminen 78, 47; neue Synthese von Anthracenabkömmlingen 95; zur Kenntnis des Resorcinbenzeins 534.

Lindner, B., s. J. Tröger u. B. Lindner.

Lobeck, M., s. M. Guthzeit u. M. Lobeck.

Lottermoser, A., eine Beobachtung über die Bildung kolloiden Phosphors 78, 367.

Lovén, J. M., die optisch aktiven Thiomilchsäuren u. Thiodilactylsäuren 78, 63.

Mehler, H., s. A. Gutbier u. H. Mehler.

Meigen, W., Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol mit Amidochinolinen 77, 472.

Mellet, R., s. H. Brunner u. R. Mellet.

Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 77, 61, 533; 78, 478, 497.

Meyer, E., von, zur Kenntnis des sogen. Formaldehyd-Natriumhydrosulfits 77, 61; neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile 78, 497.

Miolati, A., zur Kenntnis der komplexen Säuren I. 77, 417, 334; einige allgemeine Betrachtungen 439.

Miolati, A., u. R. Pizzighelli, über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen 77, 417; die Neutralisation der Phosphorwolframsäure 434.

Müller, O., s. J. Tröger und O. Müller.

Neumüller, Th., Studien über Substitutionsprodukte des p-Diamidodiphenylmethans u. des p-Diamidodiphenyls 77, 353.

Obermiller, J., orientierende Einflüsse im Benzolkern 77, 65.

Ostromisslensky, J., über die Nitrierungsprodukte des o-Chlornitrobenzols 78, 260; über die Struktur des Benzols 263.

Pizzighelli, R., s. A. Miolati u. R. Pizzighelli.

Pohl, F., zur Kenntnis des Dicyandiamids 77, 533.

Prause, G., s. O. Fischer u. G. Prause.

Prochnow, A., s. J. Tröger u. A. Prochnow.

Puttkammer, G., s. J. Tröger u. G. Puttkammer.

Schall, C., über Farbstoffbildung im Ultraviolett 77, 262.

Scheiber, J., über das N-α-Naphtylhydroxylamin 78, 74.

Scheiber, J., u. P. Brandt, zur Kenntnis der N-α-Naphtylaldoxime 78, 80; über einige Derivate des 1,2-Amidonaphtols 92.

Schermbeek, A. J. van, die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting 77, 489; nochmals über Humussäuren 78, 285.

Scheuermann, R., s. H. Franzen u. R. Scheuermann

Schlenk, O., über die Reduktion von Phenylhydrazonen in alkalischer Lösung 78, 49.

Schott, E., s. E. Ebler u. E. Schott.

Schroeder, J., Löslichkeit von Kaliumchlorid in Pyridinwasser-

mischungen bei 10° 77, 267; Notiz über die Bildung einer Doppelverbindung von Quecksilbercyanid mit Pyridin 77, 269; Beitrag zur Demonstration der Bildung von Ammoniumamalgam durch Elektrolyse von Ammoniumchlorid 77, 271.

Schultz, G., u. E. Ichenhaeuser, über einige Diazofarbstoffe aus Phenol u. Kresolen 77, 100.

Seyde, F., s. H. Th. Bucherer u. F. Seyde.

Sobbe, O. von, Darstellung u. Eigenschaften des Palmitinsäurebornylesters 77, 510.

Stollé, R., über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. 25. Abhandlung: N-Amidoosotriazole 78, 544.

Stritar, M. J., u. R. Fanto, über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System 78, 35; zu R. Kremanns Bemerkungen 408.

Süchting, H., s. Br. Tacke u. H. Süchting.

Tacke, Br., u. H. Süchting, Erwiderung auf die Abhandlung: die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting, kritisch beleuchtet von A. J. van Schermbeek 78, 139.

Tröger, J., u. B. Lindner, weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile 78, 1.

Tröger J., u. O. Müller, über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Diazobenzolsulfat entstehende Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure und ihre Kondensation mit Aldehyden u. Ketonen 78, 369.

Tröger, J., u. A. Prochnow, weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile 78, 123.

Tröger, J., u. G. Puttkammer, über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf m-Diazotoluolsulfate entstehende 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure u. ihre Kondensation mit Aldehyden u. Ketonen 78, 437; über die Säureadditionsprodukte von 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazonen (m-Toluolazo-m-toluolhydrazonen) 78, 450.

Ulffers, F., zur Kenntnis der Tonerdesilicate 77, 549.

Vanino, L., zur Bildung geschwefelter Aldehyde 77, 367.

Walther, R. von, u. A. Grossmann, Beitrag zur Kenntnis der Amidine 78, 478.

Zeltner, J., zur Kenntnis der Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen 77, 393; über die Einwirkung von Magnesium auf Bromoester der Fettsäuren. Neue Synthese von Ketonsäureestern 78, 97.

Sachregister.

Acetodinitril s. Nitrile.
Acetonitrile, weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten A. I. Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf arylsulfonierte Äthenylamidoxime und Thioacetamide (J. Tröger u. B. Lindner) 78, 1; II. Kondensation dieser Nitrile mit aromatischen Aldehyden bzw. Amylnitrit u. Natriumäthylat (J. Tröger u. A. Prochnow) 78, 123.
Aldehyde, zur Bildung geschwefelter A. (L. Vanino) 77, 367; Kondensation arylsulfonierter Acetonitrile mit aromatischen A.n (J. Tröger u. A. Prochnow) 78, 123; Kondensation von A.n mit Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure (J. Tröger u. O. Müller) 78, 369; Kondensation von A.n mit 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure (J. Tröger u. G. Puttkammer) 78, 437; Dinitrile u. Aldehyde (E. von Meyer) 78, 507.
Amarin $C_{21}H_{18}N_2$.
Amidine, Beitrag zur Kenntnis der A. (R. von Walther u. A. Grossmann) 78, 478.
p-Amidobenzolsulfonsäure s. Sulfanilsäure.
Amidochinolin $C_9H_8N_2$.
Amidonaphtol $C_{10}H_9ON$.
Amine, über die Vereinigung von Benzilsäure mit A.n (H. von Liebig) 78, 47.
Ammoniumamalgam, Beitrag zur Demonstration der Bildung von A. durch Elektrolyse von Ammoniumchlorid (J. Schroeder) 77, 271.
Ammoniumpersulfat, über die Einwirkung von A.-Lösung auf Cellulose (H. Ditz) 78, 343.
Amylnitrit $C_5H_{11}O_2N$.
Analyse, über die quantitative Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate u. Perjodate mittels Formaldehyd, Silbernitrat u. Kaliumpersulfat (H. Brunner u. R. Mellet) 77, 33; s. a. Phosphorsäure u. Wasserstoffsuperoxyd.
Anisaldehyd s. Aldehyde.
Anisin $C_{24}H_{22}O_2N_2$.
Anisyläthylamin $C_9H_{13}ON$.
Anisylpropylamin $C_{10}H_{15}ON$.
Anthracen $C_{14}H_{10}$.
Anthranil C_7H_5ON.
Arsensäure s. Komplexe Säuren.
Äthenylamidoxim $C_2H_6ON_2$.
Atomgewicht, über das A. des Wismuts (A. Gutbier). II. Mitteilung 77, 457; III. Mitteilung 78, 409; IV. Mitteilung 421.
Atomgewichts-Ausschuß, Bericht des internationalen A.es für 1908. 77, 140.
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.
Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$.
Azoderivate, zur Kenntnis des Phenols und der Phenolcarbonsäure (E. Grandmougin u. H. Freimann) 78, 384; I. A. des Phenols 386; II. A. der Salicylsäure 396; III. A. der p-Oxybenzoesäure 402; A. der m-Oxybenzoesäure 406.
Azokuppelung, über den Einfluß von Hydroxylionen bei der A. (G. Heller) 77, 189.
Azonaphtalin $C_{20}H_{14}N_2$.
Azonitrobenzol $C_{12}H_8O_2N_2$.
Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2$.

Benzaldehyd C_7H_6O; s. a. Aldehyde.
Benzhydrylamin $C_{13}H_{13}N$.
Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$.
Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$.
Benzoesäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3$.
Benzol C_6H_6.
Benzolkern, orientierende Einflüsse im B. (J. Obermiller) 77, 65.
Benzophenon $C_{13}H_{10}O$.
Benzylidenalphylamine, über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf B. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 20.
Bodenacidität, die verbesserte Methode zur Bestimmung der B. von Dr. H. Süchting (A. J. van Schermbeek) 77, 489; Erwiderung auf diese Abhandlung (Br. Tacke und H. Süchting) 78, 139. — S. a. Humussäure.
Brom, über die Trennung von Chlor, Br. u. Jod nur durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung (P. Jannasch) 78, 28.
Bromate s. Analyse.
Bromoester s. Fettsäuren.

Carvestren, Thujen- u. C.-dihaloiddihydrate (J. Kondakow) 77, 135.
Cellulose, über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösung auf C. (H. Ditz). II. Die Beziehungen des gebildeten C.-peroxyds zu den anderen Reaktionsprodukten u. der Chemismus des Oxydationsvorganges. — Reaktion der Oxy-C. mit Neßlerschem Reagens 78, 343.
Chlor, über die Trennung von Chl., Brom u. Jod nur durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung (B. Jannasch) 78, 28.
Chlorate s. Analyse.
p-Chlorphenacetphenylamidin $C_{14}H_{13}N_2Cl$.
Chrysophansäure s. Rhabarber.
Chrysopontin s. Rhabarber.
Cumaran C_9H_8O.
Cyanpyridin, Abkömmlinge des C. (E. v. Meyer) 78, 507 flg.
Cyklotrimethylenderivate, über die leichte Bildung von C.n aus ω-ω'-Dibromdicarboxylglutarsäureester (M. Guthzeit u. M. Lobeck) 77, 43; Cyklotrimethylentetracarbonsäuremethylester 48, 55; Einwirkung von Ammoniak auf den Ester 57.

Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$.
Diamidodiphenyl $C_{12}H_{12}N_2$.
Diamidodiphenylmethan $C_{13}H_{14}N_2$.
Diazobenzolsulfat $C_6H_6O_4N_2S$.
Diazofarbstoffe, über einige D. aus Phenol u. Kresolen (G. Schultz u. E. Ichenhaeuser) 77, 100.
Diazotoluolsulfat $C_7H_8O_4N_2S$.
Dicarboxylglutarsäuremethylester $C_{11}H_{16}O_8$.
Dicyandiamid $C_2H_4N_4$.
Dimethoxystilbendiamin $C_{16}H_{20}O_2N_2$.
Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$.
Dimethylglyoxim $C_4H_8O_2N_2$.
Dinitrile s. Nitrile.
Dinitrophenol $C_6H_4O_5N_2$.
Diphenyläthylamin $C_{14}H_{15}N$.
Diphenyldiäthylamin $C_{16}H_{19}N$.
Diphenyldipropylamin $C_{18}H_{23}N$.
Diphenylmethandiglycin $C_{17}H_{18}O_4N_2$.
Dithiodilactylsäure s. Thiodilactylsäure.

Eisensalze, Hydroxylamin u. E. (E. Ebler u. E. Schott) 78, 331. S. a. Silicate.
Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3$.

Farbstoffbildung, über F. im Ultraviolett (C. Schall) 77, 262.
Farbstoffe s. Gallocyaninfarbstoffe.
Ferro- u. Ferrisilicate s. Silikate.
Fettsäuren, über die Einwirkung von Magnesium auf Bromoester der F. Neue Synthese von Ketonsäureestern (J. Zeltner) 78, 97.
Fluosilicat, Hexa-Fl. des Hydroxylamins (E. Ebler u. E. Schott) 78, 338.
Fluotitanat, Hexa-Fl. des Hydroxylamins (E. Ebler u. E. Schott) 78, 338.
Formaldehyd CH_2O. S. a. Analyse.
Furfurol $C_5H_4O_2$.

Gallocyaninfarbstoffe, Kondensation von G.n mit Amidoverbindungen (E. Grandmougin u. E. Bodmer). Salze von Prune u. Correïn 77, 700; Kondensationsprodukte aus Prune pur u. Correïn mit aromatischen Amidocarbonsäuren 502; mit Nitranilinen 505; mit

Monomethylanilin 507; mit aromatischen Diaminen 508; mit Amidosulfonsäure 509.

Glyceridverseifung, über Gl. bei der Umesterung im homogenen System (M. J. Stritar u. R. Fanto) 78, 35; Bemerkungen hierzu (R. Kremann) 364; Entgegnung auf diese Bemerkungen (M. J. Stritar u. R. Fanto) 408.

Glykochrysaron (O. Hesse) 77, 340.

Glyoxim s. Dimethylglyoxim.

Guanidin CH_5N_3.

Harnstoff CH_4ON_2.

Heterocyklische Verbindungen, zur Kenntnis der n-amidierten h. V. (H. Franzen u. R. Scheuermann) 2. Abhandl. 77, 193. — S. a. Hydrazinabkömmlinge.

Hexylen C_6H_{12}.

Hydramide, über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf H. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 1; Hydrobenzamid u. Methylmagnesiumjodid 4; Hydrobenzamid u. Äthylmagnesiumjodid 7; Hydrobenzamid u. Propylmagnesiumjodid 11; Hydrobenzamid u. Benzylmagnesiumchlorid 12; Hydrobenzamid u. Phenylmagnesiumbromid 14; Hydrobenzamid u. α-Naphtylmagnesiumbromid 15; Anishydramid u. Methylmagnesiumjodid 17, Anishydramid u. Phenylmagnesiumbromid 19.

Hydrazinabkömmlinge, über die Überführung von H.n in heterocykl. Verbindungen (R. Stollé). 25. Abhandlung: N-Amidoosotriazole 78, 544; Einwirkung von H.n auf Acetodinitril (E. von Meyer) 78, 504.

Hydrazine, Einwirkung von H.n auf β-Naphtole in Gegenwart von Bisulfit (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 77, 403.

Hydrazinogruppe, Versuche über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die H. (H. Franzen u. Th. Eichler) 78, 157.

Hydrazinsalze (H. Franzen u. Th. Eichler) 78, 101 ff.

Hydrazobenzol s. Benzidin.

Hydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2$.

Hydroxylamin, zur Kenntnis des H.s I. (E. Ebler u. E. Schott) 78, 289; Darstellung von 100proz. freiem H. 318; H. u. Calcium 323; H. u. Zink 327; H. u. Eisensalze 331; Hexafluosilicat u. Hexafluotitanat des H.s 338.

Hydroxylgruppe, Versuche über den Ersatz der H. durch die Hydrazinogruppe (H. Franzen u. Th. Eichler) 78, 157.

Hydroxylionen, über den Einfluß von H. bei der Azokuppelung (G. Heller) 77, 189.

Humussäuren, nochmals über H. (A. J. van Schermbeek) 78, 285.

Humusstoffe, die wasserlöslichen H. (Humussole) der nordischen Süßgewässer (O. Aschan) 77, 172.

Imidazolring, über die Aufspaltung des I.s bei Amarin u. Anisin (O. Fischer u. G. Prause) 77, 125.

Indazol $C_7H_6N_2$.

Isatin $C_8H_5O_2N$.

Isoamarin $C_{21}H_{18}N_2$.

Isomerie s. Strukturisomerie, sowie Benzol.

μ-p-Isopropylphenyl-n-amido-2,3-naphtoglyoxalin $C_{20}H_{19}N_3$.

μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphtoglyoxalin $C_{20}H_{18}N_2$.

Jod, über die Trennung von Chlor, Brom u. J. durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung (P. Jannasch) 78, 28.

Jodate s. Analyse.

Kakodylsäure s. Komplexe Säuren.

Kaliumchlorid s. Löslichkeit.

Kaolinbildung, Beitrag zur Frage der K. (O. Hähnel) 78, 280.

Katalyse s. Nickeloxyd.

Ketone, Kondensation von K.n mit Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure (J. Tröger u. O. Müller) 78, 369, 380; Kondensation von K.n mit 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure (J. Tröger u. G. Puttkammer) 78, 437; Kondensation von Dinitrilen mit ungesättigten Ketonen: Bildung von 2,4,6-Trialkyl-3-Cyanpyridinen (E. von Meyer) 78, 525.

Ketonsäureester, neue Synthese von K.n (J. Zeltner) 78, 97.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Hydroxylaminsalz der K. (E. Ebler u. u. E. Schott) 78, 340.
Kolloide s. Phosphor.
Komplexe Säuren, zur Kenntnis der k.n S. I (A. Miolati). 1. Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen 77, 417; 2. Die Neutralisation der Phosphorwolframsäure 434; 3. Einige allgemeine Betrachtungen 439.
Kresol C_7H_8O.
Kresotinsäure s. Hydrazinsalze.
Kupfersilicate s. Silicate.

Leitfähigkeit s. Komplexe Säuren.
Löslichkeit, über die L. von Kaliumchlorid in Pyridinwassermischungen bei 10° (J. Schroeder) 77, 267.

Magnesium, über die Einwirkung von M. auf Bromoester der Fettsäuren. Neue Synthese von Ketonsäureestern (J. Zeltner) 78, 97.
Magnesiumhalogenalkyle, über die Einwirkung von M.n auf Hydramide (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 1; Hydrobenzamid u. Methylmagnesiumjodid 4; Hydrobenzamid u. Äthylmagnesiumjodid 7; Hydrobenzamid u. Propylmagnesiumjodid 11; Hydrobenzamid u. Benzylmagnesiumchlorid 12; Hydrobenzamid u. Phenylmagnesiumbromid 14; H. u. α-Naphtylmagnesiumbromid 15; Anishydramid u. Methylmagnesiumjodid 17; Anishydramid u. Phenylmagnesiumbromid 19. — Einwirkung von M. auf Benzylidenalphylamine 20.
Metallorganische Verbindungen, zur Kenntnis der Synthesen mittels m. V. (J. Zeltner) 77, 393.
Metallsilicate s. Silicate.
Methylanthroxan C_8H_7ON.
Methylarsonsäure s. Komplexe Säuren.
Modifikationen, „polymorphe", s. Benzol.
Molybdänsäure s. Komplexe Säuren.

Naphtalin $C_{10}H_8$.
Naphtol $C_{10}H_8O$.
Naphtylaldoxime, zur Kenntnis der N-α-N. (J. Scheiber u. P. Brandt) 78, 80.
Naphtylamin $C_{10}H_9N$.
Naphtylanisaldoxim $C_{18}H_{15}O_2N$.
Naphtylbenzaldoxim $C_{17}H_{13}ON$.
Naphtylbenzylamin $C_{17}H_{15}N$.
Naphtylhydrazin $C_{10}H_{10}N_2$.
Naphtylhydroxylamin $C_{10}H_9ON$.
Natriumhydrosulfit s. Formaldehyd.
Nickeloxyd, Reduktion u. Oxydation von N.en bei gewöhnlichem u. bei hohem Druck (Wl. Ipatiew) 77, 513.
Nitranilin $C_6H_6O_2N_2$.
Nitrile, neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen N. (E. von Meyer) 78, 497; I. Umwandlung der Di-N. durch Veränderung der Imidogruppe $(NH)''$: Ersatz des Imidowasserstoffs durch Aryl 499; Einwirkung von Hydrazinderivaten auf Acetodi-N. 504; II. Umwandlungen des Acetodinitrils u. anderer Di-N. in Cyan-Abkömmlinge des Pyridins, bzw. Dihydropyridins 507; Bildung von Triazolderivaten aus Di-N.n 532. — S. a. Acetonitrile.
3-Nitro-4'-amidodiphenyl-4-Oxaminsäure $C_{14}H_{11}O_3N_3$.
Nitrobenzaldehyd s. Aldehyde.
Nitrobenzol $C_6H_5O_2N$.
Nitrosalicylsäure s. Salicylsäure.
Nitrotoluol $C_7H_7O_2N$.
Nitroverbindungen, über die Bildung organischer N. durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung (H. Brunner u. R. Mellet) 77, 25.

Organomagnesiumverbindungen, üb. die Einwirkung von O. auf Hydramide (M. Busch u. M. Leefhelm) 77, 1; auf Benzylidenalphylamine 20.
Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}ON_2$.
Oxynaphtoesäure $C_{11}H_8O_3$.
Oxynaphtylhydrazin $C_{10}H_{10}ON_2$.

Palmitinsäurebornylester $C_{26}H_{48}O_2$.
Perjodate s. Analyse.
Phellandren $C_{10}H_{16}$.

Phenol C_6H_6O.
Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsäure $C_{16}H_{11}O_3NS$.
Phenylamin C_6H_7N.
Phenylbutylamin $C_{10}H_{15}N$.
Phenylendihydrazin $C_6H_{10}N_4$.
Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$.
Phenylhydrazon, über die Reduktion von Ph.en in alkalischer Lösung (O. Schlenk) 78, 49; Reduktion des Benzaldehyd-Ph.s 50; des Benzaldehyd-p-tolylhydrazons 56; des Benzylidenaceton-Ph. 56, 60; des Benzilosazons 61.
Phenylpropylamin $C_9H_{13}N$.
Phosphor, eine Beobachtung über die Bildung kolloiden Ph.s (A. Lottermoser) 78, 367.
Phosphorsäure, über die quantitative Verflüchtigung der Ph. aus den Phosphaten in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrome bzw. nur im Tetrachlorkohlenstoffstrome (P. Jannasch u. W. Jilke) 78, 21. S. a. Komplexe Säuren.
Phosphorwolframsäure s. Komplexe Säuren.
„Polymorphie" s. Benzol.
Pyridin C_5H_5N.
Pyrimidin $C_4H_4N_2$.

Quecksilber, über Wasserstoffperoxydsalze des Qu.s u. die Darstellung einer Verbindung HgO_2 (A. von Antropoff) 77, 273.
Quecksilbercyanid, Notiz über die Bildung einer Doppelverbindung von Qu. mit Pyridin (J. Schroeder) 77, 269.

Resorcinbenzein, zur Kenntnis des R.s (H. von Liebig) 78, 534.
Rhabarber, über die Rhapontikwurzel u. die österreichische Rh. (O. Hesse) 77, 321; über Rh.-Stoffe u. damit verwandte Körper 383.
Rhapontigenin (O. Hesse) 77, 333; Triacetyl-Rh. 335; Anhydro-Rh. 337; Iso-Rh. 338.
Rhapontin, Darstellung von Rh. (O. Hesse) 77, 325; Acetylierung des Rh.s 329; Spaltung des Rh. 332.
Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$. S. a. Aldehyde.
Salicylsäure $C_7H_6O_3$. S. a. Hydrazinsalze.
Schwefligsaure Salze, über die Einwirkung schw. S. auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen (H. Th. Bucherer u. F. Seyde). 5. Mitteilung 77, 403.
Silicate, Beiträge zur Kenntnis der Metall-S. (E. Jordis) 77, 226; I. über die Darstellbarkeit von Metall-S.n auf wässerigem Wege 226; II. über die Umsetzung zwischen Natriumsilicat- u. Metallsalzlösungen (E. Jordis u. W. Hennis) 238; Nachwort (E. Jordis) 260; zur Kenntnis der Ton.erde-S. (F. Ulffers) 77, 549. S. a. Fluosilicat.
Strukturisomerie, die formalen Arten der St. (C. Laar) 78, 165.
Sublimation, praktische Studien über Vakuum-S. (R. Kempf) 78, 201.
Sulfamide, über S. der p-Amidobenzolsulfonsäure (P. Gelmo) 77, 369.
Sulfanilsäure $C_6H_7O_3NS$.
Sulfite s. schwefligsaure Salze.
Synthesen, zur Kenntnis der S. mittels metallorganischer Verbindungen (J. Zeltner) 77, 393.

Tetrachlorkohlenstoff, über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus den Phosphaten in einem Chlor-T.-Strome bzw. nur im T.-Strome (P. Jannasch u. W. Jilke) 78, 21.
Tetramethyläthylen C_6H_{12}.
Tetraphenyldiäthylamin $C_{28}H_{27}N$.
Thujen, Th.- u. Carvestrendihaloidhydrate (J. Kondakow) 77, 135.
Thioacetamid C_2H_5SN.
Thiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S$.
Thioharnstoff CH_4N_2S.
Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$.
Titanfluorwasserstoffsäure, Hydroxylaminsalz der T. (E. Ebler u. Schott) 78, 340.
Tolidin $C_{14}H_{16}N_2$.
m-Toluolazotoluolhydrazinsulfonsäure s. 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure.

Tolylaldehyd C_8H_8O.
Tolylhydrazin $C_7H_{10}N_2$.
Tonerdesilicate s. Silicate.
Triazol, Bildung von T.derivaten aus Dinitrilen (E. von Meyer) 78, 532; über N-Amidooso-Tr.e (R. Stollé) 78, 544.

Ultraviolett, über Farbstoffbildung im U. (C. Schall) 77, 262.
Umesterung, über Glyceridverseifung bei der U. im homogenen System (M. J. Stritar u. R. Fanto) 78, 35; Bemerkungen hierzu (R. Kremann) 364; Entgegnung auf diese Bemerkungen (M. J. Stritar u. R. Fanto) 408.

Vakuum-Sublimation s. Sublimation.

Wasserfenchelöl, Phellandren aus dem W. (J. Kondakow) 78, 42.
Wasserstoffperoxyd, über die Trennung von Chlor, Brom u. Jod nur durch W. in saurer Lösung (P. Jannasch) 78, 28.
Wasserstoffperoxydsalze, über W. dss Quecksilbers u. die Darstellung einer Verbindung HgO_2 (A. von Antropoff) 77, 273.
Wismut, über das Atomgewicht des W.s (A. Gutbier). II. Mitteilung: Die Synthese des W.-Oxyds 77, 457; III. Mitteilung: Die Analyse des W.-Bromids 78, 409; IV. Mitteilung: Die Synthese des W.-Sulfats 421.

Zimtaldehyd s. Aldehyde.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, zur Kenntnis des sog. F.-Natriumhydrosulfits (E. von Meyer) 77, 61.
CH_3N_3 Guanidin, Oxymethyl-Cyan-G. (F. Pohl) 77, 537.

— 1 III —

CH_4ON_2 Harnstoff, α-Phenyl-b-diphenyldiäthyl-H. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 6.
CH_4N_2S Thioharnstoff, α-Phenyl-b-phenylpropyl-Th. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 9.

C_2-Gruppe.

$C_2H_4N_4$ Dicyandiamid, zur Kenntnis des D.s (F. Pohl) 77, 533; Verhalten des D.s zu Natriumhypobromit 534; Einwirkung von Aldehyden auf D. 537; β-Ketonsäureester u. D. 541; Acetessigester u. D. 542; Benzoylessigester u. D. 545; Formylpropionsäureester u. D. 547.

— 2 III —

C_2H_5SN Thioacetamid, Einwirkung von Benzylchlorid auf arylsulfonierte Th.e in Gegenwart von Natriumäthylat (J. Tröger u. B. Lindner) 78, 17.

$C_2H_6ON_2$ Äthenylamidoxim, über die Einwirkung von Halogenalkylen auf arylsulfonierte Ä.e (J. Tröger u. B. Lindner) 78, 1; Natriumverbindung des p-Bromphenylsulfon-Ä.s 7; Benzyläther vom Phenylsulfon-Ä. 7; vom p-Chlorphenylsulfon-Ä. 8; vom p-Bromphenylsulfon-Ä. 9; vom p-Jodphenylsulfon-Ä. 9; vom p-Tolylsulfon-Ä. 10; Methyläther vom α-Naphtylsulfon-Ä. 10; Benzyläther vom α-Naphtylsulfon-Ä. 11; Methyläther vom β-Naphtylsulfon-Ä. 11; Benzyläther vom β-Naphtylsulfon-Ä. 12; vom o-Anisolsulfon-Ä. 12; vom p-Phenetolsulfon-Ä. 13; Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf arylsulfonierte Ä.e, sowie deren Benzyläther 13 ff.

C_3-Gruppe.

$C_3H_6O_3S$ Thiomilchsäure, die optisch aktiven Th.n u. Thiodilactylsäuren (J. M. Lovén) 78, 63; Darstellung von r-Th. 65 optisch aktive Th. 68.

C_4-Gruppe.

$C_4H_4N_2$ Pyrimidin, 2-Cyanamido-4-methyl-6-oxy-P. (F. Pohl) 77, 542; 2-Uramido-4-methyl-6-oxy-P. 544; 2-Cyanamido-4-phenyl-6-oxy-P. 545; 2-Cyanamido-4,5-dimethyloxy-P. 546; 2-Cyanamido-5-methyl-6-oxy-P. 547.

$C_4H_6O_3$ Essigsäureanhydrid, Einwirkung von E. auf Naphtylanisaldoxim (J. Scheiber u. P. Brandt) 78, 91.

— 4 III —

$C_4H_8O_2N_2$ Dimethylglyoxim, über die Darstellung von D. (A. Gandarin) 77, 414.

C_5-Gruppe.

$C_5H_4O_2$ Furfurol, Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit F. (J. Tröger u. O. Müller) 78, 379.

C_5H_5N Pyridin, Löslichkeit von Kaliumchlorid in P.-wassermischungen bei 10° (J. Schroeder) 77, 267; Notiz über die Bildung einer Doppelverbindung von Quecksilbercyanid mit P. 269; Umwandlung des Acetodinitrils u. anderer Dinitrile in Cyanabkömmlinge des P.s, bzw. Dihydro-P.s (E. von Meyer) 78, 507; über die dem 2,4-Dimethyl-3-Cyan-6-Oxy-P. isomere β-Verbindung Holtzwarts ($C_8H_8N_2O$) 521.

$C_5H_{11}O_2N$ Amylnitrit, Kondensation von arylsulfonierten Nitrilen mit A. u. Natriumäthylat (J. Tröger u. A. Prochnow) 78, 123, 135.

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, über die Struktur des B.s (J. Ostromisslensky) 78, 263; über die Homogenität der o- u. m-B.-Derivate 272.

C_6H_{12} Hexylen, Darstellung u. Reinigung des H.-Oxydes (K. Krassusky u. L. Duda) 77, 86; Addition des Ammoniaks an H.-Oxyd 87; Oxyamin des H.s 88; Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorhydrin des H.s 89; Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oxyamin des H.s 91.

Tetramethyläthylen, Darstellung des T.s (K. Krassusky u. Duda) 77, 91; Addition von Ammoniak zu T.-Oxyd 93; Oxyamin des T.s 94; dessen Hydrat 95; Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Oxyamin des T.s 96; Einw. von Ammoniak auf das Chlorhydrin des T.s 97.

— 6 II —

C_6H_6O Phenol, zur Kenntnis der Azoderivate des Ph.s u. der Ph.-carbonsäuren (E. Grandmougin u. H. Freimann) 78, 384, 386; Diazofarbstoffe aus Benzidin u. Ph. (G. Schultz u. E. Ichenhaeuser) 77, 100.

C_6H_7N Phenylamin, o-Chinolyl-o-p-dinitro-Ph. (W. Meigen) 77, 476; o-Chinolyl-o-amido-p-nitro-Ph. 476; o-Chinolyl-o-p-diamido-Ph. 479; m-Chinolyl-o-p-dinitro-Ph. 480; m-Chinolyl-o-amido-p-nitro-Ph. 480; p-Chinolyl-o-p-dinitro-Ph. 481; p-Chinolyl-o-amido-p-nitro-Ph. 482; p-Chinolyl-o-p-diamido-Ph. 483; ana-Chinolyl-o-p-dinitro-Ph. 484; ana-Chinolyl-o-amido-p-nitro-Ph. 486; ana-Chinolyl-o-diamido-Ph. 487.

$C_6H_8N_2$ Phenylhydrazin, Kondensation von 2,3-Oxynaphtoesäure u. Ph. (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 77, 408; β-Benzyl-Ph. (O. Schlenk) 78, 51; β-Benzylbenzoyl-Ph. 54.

$C_6H_{10}N_4$ Phenylendihydrazin, Dibenzyliden-1,3-Ph. (H. Franzen u. Th. Eichler) 78, 158; Dibrenztraubensäure-m-Ph. 159.

— 6 III —

$C_6H_4O_5N_2$ Dinitrophenol, über die beiden chemisch-isomeren 2,4-D.e (J. Ostromisslensky) 78, 275.

$C_6H_5O_2N$ Nitrobenzol, über die Nitrierungsprodukte des o-Chlor-N. (J. Ostromisslensky) 78, 260; über die beiden Modifikationen des 1,2,4-Chlordi-N.s 263; des 1,3,4-Chlordi-N.s 267.

$C_6H_6O_2N_2$ Nitranilin, über zwei chemisch isomere Modifikationen eines Chlor-N.s (J. Ostromisslensky) 78, 270.

$C_6H_{10}O_4S$ Thiodilactylsäure, die optisch aktiven Th.n (J. M. Lovén) 78, 63; Darstellung von r-Di-Th. 65; Spaltung der r-Di-Th. 66; die optisch aktiven Th.n 70.

— 6 IV —

$C_6H_6O_4N_2S$ Diazobenzolsulfat, über die bei der Einwirk. von Schwefligsäureanhydrid auf D. entstehende Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure u. ihre Kondenssation mit Aldehyden u. Ketonen (J. Tröger u. O. Müller) 78, 369.

$C_6H_7O_3NS$ Sulfanilsäure, Amid der Acet-S. (P. Gelmo) 77, 371; Amid der S. 372; Anilid der Acet-S. 373; Anilid der S. 374; o-Toluidid der Acet-S. 374; o-Toluidid der S. 375; m-Toluidid der Acet-S. 376; m-Toluidid der S. 377; p-Toluidid der Acet-S. 377; p-Toluidid der S. 378; Darstellung der Naphtidide der S. 379 ff.

C_7-Gruppe.

C_7H_6O Benzaldehyd, Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit m-Chlor-B. (J. Tröger u. O. Müller) 78, 374; mit m-Brom-B. 375; mit p-Amido-B. 376; mit p-Dimethylamido-B. 377; mit p-Oxy-B. 378.

$C_7H_6O_2$ Salicylaldehyd, über Darstellung des Natrium-S.s (M. Helbig) 77, 365; S.-bromäthyläther 365.

$C_7H_6O_3$ Salicylsäure, Darstellung von 3-Nitro- u. 5-Nitro-S. durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung (M. Brunner u. R. Mellet) 77, 25; Azoderivate der S. (E. Grandmougin u. H. Freimann) 78, 396; der p-Oxybenzoesäure 402; der m-O. 406.

$C_7H_6N_2$ Indazol, 3-Keto-1,3-Dihydro-I. aus salicylsaurem Hydrazin (H. Franzen u. Th. Eichler) 78, 161.

C_7H_8O Kresol, Diazofarbstoffe aus Benzidin u. K.en (G. Schultz u. E. Ichenhaeuser) 77, 100.

$C_7H_{10}N_2$ Tolylhydrazin, Kondensation von p-T. u. 2,3-Oxynaphtoesäure (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 77, 413; β-Benzyl-p-T. (O. Schlenk) 78, 56; Benzylbenzoyl-p-T. 57.

— 7 III —

C_7H_5ON Anthranil, über die Konstitution des A.s (G. Heller) 77, 145; Oxydation des A.s 164; Benzoylierung des A.s in Pyridinlösung 167; Nitrosamin des A.s 168; A. u. Isatin gegen Blausäure 171. — S. auch Azokuppelung.

$C_7H_7O_2N$ Nitrotoluol, über die beiden Modifikationen des o-N. (J. Ostromisslensky) 78, 263.

— 7 IV —

$C_7H_8O_4N_2S$ Diazotoluolsulfat, über die bei der Einwirk. von Schwefligsäureanhydrid auf m-D. entstehende 2,3-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure u. ihre Kondensation mit Aldehyden u. Ketonen (J. Tröger u. G. Puttkammer) 78, 437.

C_8-Gruppe.

C_8H_8O Tolylaldehyd, Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit p-T. (J. Tröger u. Müller) 78, 373.

$C_8H_8O_4$ Dehydracetsäure, Notiz über D. (O. Hesse) 77, 390.

— 8 III —

$C_8H_5O_2N$ Isatin, Verhalten des I.s gegen Blausäure (G. Heller) 77, 171.

C_8H_7ON Methylanthroxan, Oxydation des M.s (G. Heller u. O. Nötzel) 77, 165; Eigenschaften des M.s 169. — S. a. Azokuppelung.

C_9-Gruppe.

C_9H_8O Cumaran, Beiträge zur synthetischen Darstellung eines 1,2-C.s (M. Helbig) 77, 364.

$C_9H_8N_2$ Amidochinolin, Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit o-A. (W. Meigen) 77, 475; mit m-A. 480; mit p-A. 481; mit ana-A. 484.

$C_9H_{13}N$ Phenylpropylamin, Darstellung von α-Ph. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 8; Benzoylderivate 9; Thioharnstoff 9; Sulfamid 9; Methyl-α-P. 22; Äthyl-α-P. 23.

— 9 III —

$C_9H_{13}ON$ Anisyläthylamin, Darstell. von A. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 17.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_8$ Naphthalin, 7-Oxy-2-Chlor-N. (H. Franzen u. Deibel) 78, 154; Acetylderivat 154.

$C_{10}H_{16}$ Phellandren, Ph. aus dem Wasserfenchelöl (J. Kondakow) 78, 42.

— 10 II —

$C_{10}H_8O$ Naphtol, Einwirkung von Hydrazinen auf β-N.e in Gegenwart von Bisulfit (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 77, 403; Kondensation von β-Naphtol mit Phenylhydrazin 412.

$C_{10}H_9N$ Naphtylamin, 7-Oxy-β-N. (H. Franzen u. W. Deibel) 78, 155.

$C_{10}H_{10}N_2$ Naphtylhydrazin, über das 7-Oxy-β-N. (H. Franzen und W. Deibel) 78, 143; 7-Amido-β-N. 156; Dibenzyliden-7-Amino-β-N. 156; Di-o-Oxybenzyliden-7-amino-β-N. 156.

$C_{10}H_{12}O$ Cuminol, Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit C. (J. Tröger u. O. Müller) 78, 373.

$C_{10}H_{15}N$ Phenylbutylamin, Darstellung von α-Ph. (M. Busch und L. Leefhelm) 77, 11; Chlorhydrat 11; Benzoylderivat 12; Di-Ph. 12; über 4-Phenylbutyl-2-amin (O. Schlenk) 78, 57; Einwirkung von salpetriger Säure auf das Ph. 59.

— 10 III —

$C_{10}H_9ON$ Naphtylhydroxylamin, über das N-α-N. (J. Scheiber) 78, 74; Verhalten von N-α-N. gegenüber Aldehyden 75; gegenüber Phenylisocyanat 78; gegenüber m-Nitrobenzaldehyd, p-Tolylisocyanat u. Phenylsenföl (E. Beckmann) 78, 79; Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N. (J. Scheiber u. P. Brandt) 78, 90.

Amidonaphtol, Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N-Anisoyl-1,2-A. (J. Scheiber u. P. Brandt) 78, 89; auf 1,2-A. 91; über einige Derivate des 1,2-A.s 92 ff.

$C_{10}H_{10}ON_2$ 7-Oxy-β-Naphtylhydrazin, über das 7-Oxy-β-N. (H. Franzen u. W. Deibel) 78, 143; Darstellung 148; Salze 149; Benzyliden- und o-Oxybenzyliden-7-O. 151; Semicarbazid 152; Pyrazol u. Pyrazolon 153.

$C_{10}H_{13}ON$ Anisylpropylamin, Darstell. von α-A. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 18.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8O_3$ Oxynaphtoesäure, Kondensation von 2,3-O. u. Phenylhydrazin (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 77, 408; Kondensation von 2,3-O. u. p-Tolylhydrazin 413; Hydrazid der β-O. (H. Franzen u. Th. Eichler) 78, 164; Benzylidenderivat des letzteren 104.

$C_{11}H_{16}O_8$ Dicarboxylglutarsäuremethylester, über ω-ω'-Dibrom- u. Dichlor-D. u. die leichte Bildung von Cyklotrimethylenderivaten aus dem ersteren (M. Guthzeit u. M. Lobeck) 77, 43; Darstellung des D.s 45; Dibrom-D. 45; Dichlor-D. 47; Einwirkung von Dibrom- auf Dinatrium-D. 50; Einwirkung von Zinkstaub auf den Dibrom-D. in benzolischer Lösung 54; Einw. von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf den Dibrom-D. 55; Verhalten von Ammoniakgas gegen den Dibrom-D. 56.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}N_2$ Azobenzol, Phenol-dis A. (E. Grandmougin u. H. Freimann) 78, 387; Phenoldis-A.-4,p-Nitrobenzol 394.

$C_{12}H_{12}N_2$ Benzidin, Diazofarbstoffe aus B. einerseits u. Phenolen bzw. Kresolen andererseits (G. Schultz u. E. Ichenhaeuser) 77, 100 ff.; Äthylierung der B.-Disazophenole 108; Benzylierung der B.-Disazokresole 110; Sulfonierungsversuche mit den B.-Disazokresolbenzyläthern 112; Darstellung von o-Nitro-B. aus 4'-Amido-3-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure und aus 4'-Acetylamido-3'-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure (Th. Neumüller) 77, 363; Umlagerung des Hydrazobenzols durch Bisulfit in B. (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 77, 412.

Diamidodiphenyl, über Substitutionsprodukte des p-D. (Th. Neumüller) 77, 353.

— 12 III —

$C_{12}H_9O_2N_3$ Azonitrobenzol, Phenoldis-p-A. (E. Grandmougin und H. Freimann) 78, 393; Phenoldis-A.-4-benzol 393.

$C_{12}H_{10}ON_2$ Oxyazobenzol, Benzolsulfonester des p-O.s (E. Grandmougin u. H. Freimann) 78, 386.

— 12 IV —

$C_{12}H_{12}O_3N_4S$ Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure, über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Diazobenzolsulfat entstehende A. u. ihre Kondensation mit Aldehyden und Ketonen (J. Tröger u. O. Müller) 78, 369; Kondensation der A. mit p-Tolylaldehyd 373; mit Cuminol 373; mit m-Chlorbenzaldehyd 374; mit Brombenzaldehyd 375; mit Amidobenzaldehyd 376; mit p-Dimethylamidobenzaldehyd 377; mit p-Oxybenzaldehyd 378; mit Furfurol 379; mit Benzophenon 380; mit Benzil 381; Säureadditionsprodukte der bei vorgenannten Kondensationen gebildeten Hydrazone 381.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Kondensation der Azobenzol-β-hydrazinsulfonsäure mit B. (J. Tröger u. O. Müller) 78, 380.

$C_{13}H_{13}N$ Benzhydrylamin, Darstellung von B. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 14; Derivate 14, 19, 22, 23.

$C_{13}H_{14}N_2$ Diamidodiphenylmethan, über Substitutionsprodukte des p-D. (Th. Neumüller) 77, 353.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$ Anthracen, neue Synthese von Abkömmlingen des A.s (H. von Liebig) 78, 95.

— 14 II —

$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, Kondensation der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mit B. (J. Tröger u. O. Müller) 78, 381.

$C_{14}H_{10}O_3$ Benzoesäureanhydrid, Einwirkung von B. auf Naphtylbenzaldoxim (J. Scheiber u. P. Brandt) 78, 86; auf Naphtylanisaldoxim 87; auf N-Anisoyl-1,2-amidonaphtol 89; auf Naphtylhydroxylamin 90; auf 1,2-Amidonaphtol 91.

$C_{14}H_{12}O_3$ Benzilsäure, über die Vereinigung von B. mit Aminen (H. von Liebig) 78, 47.

$C_{14}H_{14}N_2$ Azotoluol, Phenol-o-A. (E. Grandmougin u. H. Freimann) 78, 388; Phenoldis-o-A. 389; Phenoltris-o-A. 390; Phenoldis-m-A. 390; Phenoltris-m-A. 391; Phenol-p-A. 392; Phenoltris-p-A. 392.

$C_{14}H_{15}N$ Diphenyläthylamin, Darstell. von symm. D. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 12.

$C_{14}H_{16}N_2$ Tolidin, Diazofarbstoffe aus T. u. Phenol bzw. Kresolen (G. Schultz u. E. Ichenhaeuser) 77, 106 ff.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}O_5N_3$ 3-Nitro-4-'amidodiphenyl-4-Oxyaminsäure, über 3-N. (Th. Neumüller) 77, 359; Derivate ders. 360 f.

$C_{14}H_{13}N_2Cl$ p-Chlorphenacetphenylamidin, über p-Chl. u. Derivate dess. (R. von Walther u. A. Grossmann) 78, 478.

— 14 IV —

$C_{14}H_{16}O_3N_4S$ 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure, über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf m-Diazotoluolsulfat entstehende 2,3'-D. u. ihre Kondensation mit Aldehyden u. Ketonen (J. Tröger u. G. Puttkammer) 78, 437; Säureadditionsprodukte von Hydrazonen der 2,3'-D. 450.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{19}N$ Diphenyldiäthylamin, Darstellung von α-α-D. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 5; Chlorhydrat 5; Benzoylderivat 6; Harnstoff 6.

— 16 III —

$C_{16}H_{20}O_2N_2$ Dimethoxystilbendiamin, Darstellung des D.s (O. Fischer u. G. Prause) 77, 131; Diformyl- u. Diacetyl-Derivat 132; Einwirkung von salpetriger Säure auf D. 132; Einwirkung von Aldehyden auf D. 133.

— 16 IV —

$C_{16}H_{11}O_3NS$ 1,2-Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 77, 408; Abspaltung der Sulfongruppe aus der Ph. 411; Natriumsalz der 2'-Methyl-1,2-Ph. 413.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{15}N$ Naphtylbenzylamin, Darstellung von α-N. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 15.

— 17 III —

$C_{17}N_{13}ON$ Naphtylbenzaldoxim, Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N. (J. Scheiber u. P. Brandt) 78, 86.

$C_{17}H_{18}O_4N_2$ Diphenylmethandiglycin, Darstellung von 4,4'-D. (Th. Neumüller) 77, 357; 3,3'-Dinitro-4,4'-D. 358.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{23}N$ Diphenyldipropylamin, Darstellung von α-α-D. (M. Busch u. Leefhelm) 77, 10; Chlorhydrat 10; Benzoylderivat 10; Benzolsulfon-D. 10; Nitrosamin 11; symm. α-α-D. 24.

— 18 III —

$C_{18}H_{15}O_2N$ Naphtylanisaldoxim, Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N. (J. Scheiber u. P. Brandt) 78, 87; Einw. von Essigsäureanhydrid auf N. 91.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}N_2$ Azonaphtalin, Phenol-β-A. (E. Grandmougin u. H. Freimann) 78, 395.

$C_{20}H_{16}N_2$ μ-p-Isopropylphenyl-2,3-naphtoglyoxalin (H. Franzen u. R. Scheuermann) 77, 222; Salze dess. 223 ff.

$C_{20}H_{19}N_3$ ω-p-Isopropyl-n-amido-2,3-naphtoglyoxalin, über das μ-p-I. (H. Franzen u. R. Scheuermann) 77, 193, 211; Salze des μ-p-I.s 210, 212 ff; Acetylderivat 214; Phenylthiosemicarbazid 215; Benzyliden-α-p-I. 215; Salze des letzteren 216 ff.; Jodäthylat des μ-p-I.s 218; o-Oxybenzyliden-μ-p-I. 219; p-Isopropylbenzyliden-μ-p-I. 219; Jodäthylat des m-p-I. 220; Reduktion des Benzyliden-μ-p-I.s 221.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{18}N_2$ Hydrobenzamid, Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf H. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 4; H. u. Äthylmagne-

siumjodid 7; H. u. Propylmagnesiumjodid 11; H. u. Benzylmagnesiumchlorid 12; H. u. Phenylmagnesiumbromid 14; H. u. α-Naphtylmagnesiumbromid 15.

Amarin, über die Aufspaltung des Imidazolringes bei A. (O. Fischer u. G. Prause) 77, 125; Reduktion des A.s 125, 126; des Iso-A.s 128.

Isoamarin, Darst. von I. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 16.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{32}O_2N_2$ Anisin, Reduktion des p-A.s mit Natrium (O. Fischer u. G. Prause) 77, 129.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{48}O_2$ Palmitinsäurebornylester, Darstellung u. Eigenschaften des P.s (O. von Sobbe) 77, 510.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{27}N$ Tetraphenyldiäthylamin, Darstellung von T. (M. Busch u. L. Leefhelm) 77, 13; Nitrosamin 13.

Geschlossen am 16. December 1908.

1908. No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
JAN 19 1909

NEUE FOLGE, BAND 78.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) erscheinenden Jahrgang 24 ℳ.